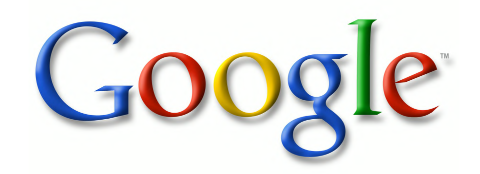



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274215 4

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1867.

Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. WURTZ.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1867

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

ACTION RÉCIPROQUE DES CARBURES D'HYDROGÈNE. — SYNTHÈSE DU STYROLÈNE, DE LA NAPHTALINE, DE L'ANTHRACÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

La formation synthétique des carbures d'hydrogène peut être effectuée suivant deux modes généraux, savoir : la condensation de plusieurs molécules d'un carbure unique réunies en une seule, ou la combinaison réciproque de plusieurs carbures différents. Chacune de ces deux réactions générales peut d'ailleurs s'accomplir, soit par l'addition pure et simple de la totalité des éléments, carbone et hydrogène, des corps mis en expérience, soit par l'addition de leur carbone, avec élimination partielle de l'hydrogène. Voici des exemples de ces diverses réactions.

1° La benzine se forme directement par la condensation de 3 molécules d'acétylène réunies en une seule, par addition pure et simple de la totalité des éléments (1),

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

2° Le phényle prend naissance par la condensation de

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 479 (1866). *Voir* le Mémoire sur les polymères de l'acétylène, p. 54 de ce volume des *Annales*.

2 molécules de benzine réunies en une seule, c'est-à-dire par l'addition de leur carbone avec élimination partielle de l'hydrogène (1),

$$2\,C^{12}H^6 = C^{24}H^{10} + H^2.$$

3° Le styrolène peut être obtenu par la combinaison réciproque de la benzine et de l'acétylène, réunis en un seul composé, c'est-à-dire par l'addition pure et simple de la totalité des éléments de deux carbures différents (2),

$$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8.$$

4° Le styrolène peut encore être produit par la combinaison réciproque de la benzine et de l'éthylène, c'est-à-dire par la réunion du carbone de deux carbures différents, avec élimination partielle de l'hydrogène (3),

$$C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8 + H^2;$$

enfin j'établirai tout à l'heure (4) que la napthaline est engendrée par la combinaison de deux carbures différents, le styrolène et l'acétylène

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2$$

ou l'éthylène

$$C^{16}H^8 + C^4H^4 = C^{20}H^8 + 2\,H^2,$$

lesquels réunissent leur carbone avec élimination partielle de l'hydrogène.

Ce qui donne un caractère particulier aux synthèses que je viens d'énumérer, c'est qu'elles sont obtenues par la réaction directe des corps qui y figurent, et par le seul jeu des affinités réciproques des carbures, ces derniers étant mis en contact à l'état de liberté : il n'est point nécessaire de faire intervenir dans ces synthèses des réactions indirectes, ou fondées sur les doubles décompositions.

J'ai déjà exposé dans le présent recueil une partie des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 454 (1866).
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 467.
(3) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 14.
(4) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 20.

résultats cités plus haut; je me propose aujourd'hui de développer deux ordres généraux de réactions d'une grande importance : je veux parler des *actions réciproques entre les carbures d'hydrogène*, et de la formation des *polymères de l'acétylène*. Le présent Mémoire est consacré à la première de ces études. Il comprend les divisions suivantes :

I. *Action de l'éthylène sur la benzine. — Synthèse du styrolène.*

II. *Action de l'éthylène et de l'acétylène sur le styrolène. — Synthèse de la naphtaline.*

III. *Action de la benzine sur le styrolène. — Synthèse de l'anthracène.*

IV. *Action du formène sur la benzine.*

V. *Déplacements réciproques entre l'hydrogène, l'acétylène, l'éthylène et la benzine.*

VI. *Statique des carbures pyrogénés.*

Afin de faciliter l'intelligence des faits qui vont être exposés, je donnerai dès à présent le tableau suivant, lequel résume les relations établies par mes expériences entre un certain nombre de carbures d'hydrogène.

Hydrogène.........	H^2	H^2
Acétylène	C^4H^2................................	$C^4H^2(-)(-)$
Ethylène..........	C^4H^4................................	$C^4H^2(H^2)(-)$
Hydrure d'éthylène.	C^4H^6................................	$C^4H^2(H^2)(H^2)$
Benzine...........	$C^{12}H^6$................................	$C^4H^2(C^4H^2)(C^4H^2)$

Benzine (hydrure de phénylène).......	$C^{12}H^6$	$= C^{12}H^4(H^2)$	
Phényle (hydrure de diphénylène).....	$C^{24}H^{10}$	$= C^{24}H^8(H^2)$	$= C^{12}H^4(C^{12}H^4[H^2])$
Chrysène (triphénylène).............	$C^{36}H^{12}$	$= C^{24}H^8(C^{12}H^4)$	$= C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^{12}H^4$
Styrolène (hydrure d'acétylophénylène).	$C^{16}H^8$	$= C^{16}H^6(H^2)$	$= C^{12}H^4(C^4H^2[H^2])$
Naphtaline (diacétylophénylène)......	$C^{20}H^8$	$= C^{16}H^6(C^4H^2)$	$= C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2]$
Anthracène (acétylodiphénylène)......	$C^{28}H^{10}$	$= C^{16}H^6(C^{12}H^4)$	$= C^{12}H^4(C^4H^2[C^{12}H^4]$

I. *Action de l'éthylène sur la benzine. — Synthèse du styrolène.*

L'action de l'éthylène sur la benzine est facile à réaliser, pourvu que l'on se place dans des conditions telles, que la

benzine et l'éthylène éprouvent un commencement de décomposition, ce qui est une des conditions nécessaires pour le développement des réactions pyrogénées (*voir* p. 44 du présent volume).

Le produit essentiel de l'union des deux carbures est le styrolène

$$C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8 + H^2;$$

mais ce nouveau carbure est susceptible d'agir pour son propre compte sur l'éthylène d'une part, sur la benzine de l'autre; d'où résultent divers autres carbures formés consécutivement et dont il sera également question tout à l'heure.

Exposons d'abord les détails de l'expérience.

J'ai fait passer un mélange de vapeur de benzine et d'éthylène purs, à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. Les deux corps étaient maintenus, autant que possible, à volumes gazeux égaux; ils traversaient ce tube avec une vitesse correspondante au passage d'un gramme de matière environ par minute. J'ai poursuivi l'expérience jusqu'à ce que j'eusse réalisé la formation de quelques centaines de grammes de produits, puis j'ai soumis les liquides condensés à une suite de rectifications systématiques.

La première rectification, opérée sur le liquide total, a fourni :

1° Un liquide volatil de 85 à 100 degrés;

2° Un liquide volatil de 100 à 150 degrés;

3° Un liquide volatil de 150 à 200 degrés;

4° Un liquide volatil de 200 à 250 degrés, lequel n'a pas tardé à laisser déposer des cristaux;

5° Une matière cristalline, de 250 à 300 degrés;

6° Une matière cristalline, de 300 à 360 degrés;

7° Divers produits solides et cireux, d'abord jaunes, puis orangés, volatils depuis 360 degrés jusqu'au rouge.

Il est resté dans la cornue un charbon noir et boursouflé, re mélangé avec un carbure bitumineux.

J'ai repris ces divers produits et je les ai soumis à une seconde série de distillations.

1° et 2° *Benzine.* — Le premier liquide de la première série (85-100) a passé cette fois en totalité ou sensiblement au-dessous de 85 degrés : c'est de la *benzine*, échappée à la réaction. Elle renferme une quantité sensible de styrolène, entraîné par la vapeur de benzine, comme on peut s'en assurer au moyen de l'acide sulfurique.

Le deuxième liquide de la première série (100-150) distille en majeure partie au-dessous de 87 degrés en fournissant de la benzine ; cependant il restait une quantité notable de liquide qui ne passait pas encore à 100 degrés et qui a été réunie au liquide suivant.

3° *Styrolène.* — Le troisième liquide de la première série (150-200) commence à bouillir vers 100 degrés ; il fournit d'abord un peu de benzine, mais le point d'ébullition s'élève bientôt à 140 degrés, et il passe alors du *styrolène* sensiblement pur.

J'ai constaté tous les caractères de ce carbure intéressant (1), tels que le point d'ébullition (145 degrés), l'odeur, l'action de l'acide sulfurique concentré (transformation en polymères), l'action de l'iode (transformation en polymères avec vif dégagement de chaleur), l'action du brome (formation d'un bromure cristallisé), enfin l'action si caractéristique de l'iodure de potassium ioduré, lequel forme un iodure de styrolène, bien cristallisé, mais spontanément transformable en polymères et en iode au bout d'une heure ou deux.

Je rappellerai que, pour observer cette dernière réaction spécifique, il faut prendre une solution aqueuse et concentrée d'iode dans l'iodure de potassium ; elle doit être à un degré tel, qu'elle puisse être étendue d'eau sans rien déposer. Pour faire l'essai, on introduit une goutte de styrolène

(1) *Voir* dans ce volume des *Annales*, p. 169, les caractères du styrolène.

dans un petit flacon fermé, puis 2 ou 3 centimètres cubes d'iodure de potassium ioduré : on agite vivement pendant une minute, puis on verse dans le flacon 10 à 15 centimètres cubes d'eau et l'on agite de nouveau. Au bout de quelques instants les cristaux d'iodure de styrolène apparaissent, et la totalité du carbure se concrète en cristaux.

La réaction ne réussit qu'avec le carbure pur ou sensiblement pur, parce que l'iodure de styrolène est très-soluble dans les carbures d'hydrogène. Elle exige le concours d'un excès d'iodure de potassium ioduré, pour la même raison; car le styrolène en excès maintiendrait son iodure en dissolution. Enfin j'indique l'emploi d'un flacon fermé pour opérer la réaction, afin d'éviter toute illusion, telle que celle qui pourrait être produite par la présence d'un carbure cristallisé, la naphtaline par exemple, dissous dans un liquide plus volatil et se séparant à la suite de l'évaporation spontanée de ce liquide au contact de l'atmosphère.

L'iodure de styrolène peut être isolé, en décantant la liqueur aqueuse, et purifié, en le lavant avec une solution étendue d'acide sulfureux, laquelle enlève l'excès d'iode adhérent. Mais l'iodure de styrolène ne se conserve pas, et c'est là un nouveau caractère du styrolène. Cet iodure, maintenu en contact avec l'eau pure, et même avec la solution dans laquelle il s'est formé, ne tarde pas à se décomposer en iode, qui se redissout, et en polystyrolène, qui se sépare sous forme résineuse : cette transformation ultime est, je le répète, très-caractéristique du styrolène.

Dans les opérations bien dirigées, le styrolène est le plus abondant des carbures formés par l'action réciproque de l'éthylène et de la benzine.

4° Le liquide recueilli d'abord entre 200 et 250 degrés doit être décanté, pour le séparer des cristaux qui s'y sont déposés, et soumis à une seconde distillation : il fournit d'abord du styrolène à peu près pur, qui en forme environ la moitié; ensuite distille une certaine quantité de *naphta-*

line. On la met à part pour la réunir au dépôt formé spontanément dans le liquide primitif.

5° *Naphtaline*. — La matière cristalline qui a passé d'abord entre 250 et 300 degrés (première série) est exprimée et distillée. Elle fournit cette fois entre 210 et 250 degrés une grande quantité de *naphtaline*.

On réunit cette naphtaline avec celle du n° 4, on exprime le tout et l'on purifie le carbure par des cristallisations alcooliques.

On a vérifié les principales propriétés de la naphtaline : odeur, forme cristalline, point de fusion (79 degrés), point d'ébullition (218 degrés), formation de nitronaphtaline cristallisée, formation du picrate de naphtaline (1), etc.

La proportion totale de la naphtaline ainsi isolée est moins considérable que celle du styrolène. Je l'avais estimée trop haut dans mes premiers essais, pour l'avoir mal séparée du phényle.

5° *bis*. *Phényle*. — Une matière cristalline passe après la naphtaline, vers 250 degrés, dans la distillation du cinquième produit de la première série : c'est du *phényle*, fort abondant. Dès cette deuxième rectification, il peut être obtenu assez pur pour ne pas précipiter l'acide picrique, ce qui le différencie très-nettement de la naphtaline, qui le précède, et de l'acénaphtène, carbure qui le suit. Je ferai observer que le phényle ne dérive pas de l'action réciproque entre la benzine et l'éthylène, mais uniquement de la benzine décomposée séparément.

5° *ter* et 6°. *Acénaphtène*. — Au-dessus de 260 degrés, et au voisinage de ce degré (toujours dans la redistillation du cinquième produit de la première série), il passe un mélange de phényle et d'un nouveau carbure cristallisé, volatil vers 280 degrés, et que je désigne sous le nom d'*acénaphtène*. Ce mélange peut être reconnu facilement,

---

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 175 et 179.

parce qu'il précipite la solution alcoolique d'acide picrique, lorsqu'on le dissout à chaud dans cette solution. Le précipité ne se forme pas toujours par simple refroidissement; mais il apparaît dans tous les cas, lorsqu'on évapore la liqueur.

On obtient d'autre part un mélange de carbures analogues, en distillant de nouveau le sixième produit de la première série (300-360 degrés), et en recueillant ce qui passe cette fois jusqu'à 300 degrés.

On réunit les deux matières, on les exprime et on les distille une troisième fois, en rejetant les parties qui distillent avant 255 degrés (lesquelles contiennent du phényle et même de la naphtaline) et celles qui passent au-dessus de 290 degrés (lesquelles contiennent de l'anthracène). Le produit obtenu est de l'acénaphtène, mêlé avec beaucoup de phényle.

L'acénaphtène est très-analogue au phényle par ses propriétés générales; mais il s'en distingue parce qu'il forme avec la solution alcoolique d'acide picrique un composé orangé, très-analogue au picrate de naphtaline, quoique d'une teinte plus foncée (1). J'ai reconnu qu'il se combine également avec le nouveau réactif de M. Fritzsche (dérivé nitré de l'anthracène) (2), avec formation de belles aiguilles rouges, très-solubles dans le réactif : caractères qui n'appartiennent ni au phényle, ni à la naphtaline, ni à l'anthracène.

On profite de la formation du picrate d'acénaphtène, pour séparer complétement ce carbure du phényle. A cette fin, on dissout à chaud le mélange obtenu en dernier lieu dans vingt fois son poids d'alcool, en présence de 2 parties d'acide picrique. Pendant le refroidissement, le picrate d'acénaphtène se dépose. On l'isole, on l'exprime, on le

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 175 et 181.

(2) *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. VII, mars 1867.

décompose par une solution aqueuse et tiède d'ammoniaque, on fait cristalliser le carbure obtenu dans l'alcool ; enfin, on le soumet à une dernière sublimation, en le plaçant dans une fiole dont le fond est chauffé à 100 degrés. Mais, après toutes ces purifications, la proportion du carbure avait extrêmement diminué. (*Voir* p. 226 du présent volume des *Annales*.)

L'acénaphtène formé aux dépens de la benzine et de l'éthylène est très-peu abondant au rouge vif; au rouge blanc, il s'en forme un peu davantage.

6° *bis*. *Anthracène*. — Le sixième produit de la première série (300-360), étant redistillé, fournit vers la fin un carbure qui présente les propriétés de l'anthracène, telles qu'elles ont été définies par M. Anderson (1). Les premiers produits volatils au-dessus de 360 degrés (première série), soumis à une nouvelle rectification, en fournissent également. J'ai purifié l'anthracène par des cristallisations alcooliques, et j'ai vérifié alors son point de fusion (vers 210 degrés), son odeur, sa cristallisation, enfin la formation spécifique du picrate rouge d'anthracène.

6° *ter* et 7°. Quant aux autres produits volatils au-dessus de 360 degrés, ils sont analogues au chrysène et au benzérythrène; mais je ne les ai pas soumis à une étude approfondie.

8° Les gaz dégagés dans la réaction de l'éthylène sur la benzine renferment de l'éthylène, de l'acétylène, de l'hydrogène, etc.

Tels sont les produits fournis par la réaction de l'éthylène sur la benzine. Au contraire, je n'ai pas obtenu trace des homologues de la benzine. Dans cette réaction, il ne se forme pas non plus en proportion notable des carbures intermédiaires entre la benzine et le styrolène, ou bien entre le styrolène et la naphtaline, etc.

---

(1) *Voir* p. 28 et 207 du présent volume.

Je vais maintenant énumérer les divers carbures signalés ci-dessus, en indiquant leur proportion relative et les relations qu'ils présentent avec les carbures primitifs mis en réaction. En effet, non-seulement tous les carbures précédents sont formés en vertu d'une même loi génératrice, savoir la combinaison de l'éthylène et de la benzine avec perte d'hydrogène; mais ils dérivent tous régulièrement, et par une suite méthodique de réactions susceptibles d'être reproduites une à une et séparément, d'un premier carbure fondamental, le styrolène : c'est ce carbure d'hydrogène dont la formation représente la réaction fondamentale.

Développons le détail de ces réactions.

1° Le *styrolène*, $C^{16}H^8$, est formé en vertu d'une réaction simple et régulière, à savoir, l'union de l'éthylène et de la benzine, à volumes gazeux égaux, avec élimination d'un égal volume d'hydrogène :

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

En d'autres termes, le styrolène peut être regardé comme dérivé de la benzine par substitution de l'éthylène à l'hydrogène :

$$\underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} \ldots \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}}.$$

Si l'on envisage la benzine comme jouant dans la plupart de ses réactions le rôle d'un carbure complet, saturé, tandis que l'éthylène est un carbure incomplet du premier ordre (c'est-à-dire capable de fixer son volume d'hydrogène, de chlore, etc.), ce que j'exprime par la formule suivante :

$$C^4H^4(-),$$

conduit à envisager également le styrolène comme re incomplet du premier ordre :

$$C^{12}H^4(C^4H^4[-]).$$

Un telle constitution, déduite du mode de formation synthétique du styrolène, s'accorde en effet avec les propriétés de ce carbure; car il fixe par union directe un volume gazeux égal au sien de chlore, Cl^2, de brome, Br^2, d'acide chlorhydrique, HCl, et même, comme je le montrerai bientôt, il fixe un volume gazeux égal au sien d'hydrogène, H^2. Elle s'accorde aussi avec la propriété en vertu de laquelle le styrolène se change en polymères dans une multitude de circonstances : en effet, les corps incomplets possèdent seuls cette propriété (1).

Le styrolène produit au moyen de l'éthylène et de la benzine représente la formation la plus abondante (2), dans les expériences bien dirigées, soit au rouge vif, soit au rouge blanc. On conçoit d'ailleurs que la proportion de ce carbure doive varier, attendu qu'il est susceptible d'exercer des actions secondaires sur l'éthylène et sur la benzine, comme il sera dit tout à l'heure.

La formation du styrolène, au moyen de l'éthylène, est en conformité parfaite avec la formation de ce même styrolène dans les diverses circonstances où je l'ai reconnue, telles que la réaction de la benzine sur l'acétylène (3), et la condensation polymérique de l'acétylène (4).

Elle s'accorde également avec le dédoublement du styrolène en benzine et acétylène (5). J'insiste particulièrement sur la reproduction de l'éthylène et de la benzine (6) au moyen du styrolène mêlé d'hydrogène, parce que cette réaction est réciproque avec celle qui engendre le styrolène au

(1) *Voir* ma *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société Chimique de Paris, en 1863, p. 21.

(2) En faisant abstraction de la benzine non décomposée et du phényle, produit par la benzine seule, indépendamment de l'éthylène.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 466 (1866).

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIII, p. 479. *Voir* ce volume des *Annales*, p. 58.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 463 (1866).

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 464.

moyen de l'éthylène et de la benzine. C'est là une circonstance fondamentale : elle explique en grande partie pourquoi la totalité de l'éthylène et de la benzine, mis en contact dans mes expériences, ne se change pas en styrolène et hydrogène : les deux réactions inverses se limitent l'une l'autre. Entre les quatre corps que je viens de nommer, il s'établit un véritable équilibre, comparable à celui des réactions éthérées, et qui joue un rôle essentiel dans la formation des carbures pyrogénés. (*Voir* p. 39 du présent volume des *Annales.*)

La relation entre l'éthylène et la benzine d'une part, le styrolène d'autre part, présente un tel caractère de nécessité, que le styrolène prend naissance toutes les fois qu'une vapeur capable de fournir de l'éthylène se trouve au rouge en présence de la benzine, ou d'un corps capable de donner naissance à la benzine. Ainsi un mélange de benzine et d'hydrure d'amylène, dirigé à travers un tube rouge, fournit précisément les mêmes carbures que l'éthylène et la benzine : la formule de l'hydrure d'amylène est cependant plus compliquée que celle de l'éthylène; mais sous l'influence de la température rouge l'hydrure d'amylène donne naissance à une certaine quantité d'éthylène (1).

Réciproquement le toluène et l'éthylène, dirigés à travers un tube rouge, fournissent du styrolène : ce qui s'explique parce que le toluène pur reproduit de la benzine dans cette circonstance (2).

Mais s'il en est ainsi, le styrolène doit exister dans presque tous les liquides formés aux dépens des matières organiques chauffées au rouge. J'ai vérifié cette conséquence de mes expériences par l'étude de plusieurs liquides pyrogénés et notamment par celle du goudron de houille : cette matière renferme une certaine quantité de styro-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 443.
(2) *Voir* le présent volume des *Annales*, p. 125 et 131.

lène (1). Si ce carbure n'a pas été signalé plus souvent jusqu'ici parmi les produits pyrogénés, c'est parce qu'il est détruit dans le cours des traitements que l'industrie fait subir à ces produits et à cause de l'emploi de l'acide sulfurique comme agent purificateur desdits liquides pyrogénés.

Les carbures qui accompagnent le styrolène, et que j'ai signalés plus haut parmi les produits dérivés de la benzine et de l'éthylène, sont engendrés par ce même styrolène, en vertu de réactions consécutives, et comme il va être dit.

2° Soit d'abord la *naphtaline*. Elle est formée par la réaction de 2 volumes d'éthylène sur 1 volume de benzine,

$$C^{12}H^6 + 2C^4H^4 = C^{20}H^8 + 3H^2.$$

Mais cette réaction n'est pas immédiate; au contraire, l'union de la benzine avec les 2 molécules d'éthylène s'opère successivement. Une première molécule se combine à la benzine et engendre le styrolène; puis ce dernier carbure, agissant pour son propre compte sur une seconde molécule d'éthylène, engendre à son tour la naphtaline,

$$C^{16}H^8 + C^4H^4 = C^{20}H^8 + 2H^2.$$

Cette filiation des phénomènes sera démontrée tout à l'heure par des expériences plus directes (p. 20).

La naphtaline prend également naissance en grande quantité, lorsque l'on fait passer à travers un tube rouge un mélange de benzine et d'acétylène,

$$C^{12}H^6 + 2C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2,$$

réaction qui s'explique de même par une première formation de styrolène, suivie d'une seconde réaction du styrolène sur l'acétylène :

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2;$$

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 196.

on démontrera plus loin, et par des expériences directes, qu'il en est ainsi.

3° Le *phényle* dérive de la benzine décomposée isolément (1); il est donc inutile d'y insister.

4° D'après les expériences que j'ai faites dans ces derniers temps et qui seront exposées plus loin (p. 228), l'*acénaphtène* est représenté par la formule $C^{24}H^{10}$ (2). Il résulte de la réaction successive de 3 molécules d'éthylène sur 1 molécule de benzine,

$$C^{12}H^{6} + 3C^{4}H^{4} = C^{24}H^{10} + 4H^{2};$$

ou plus exactement il est formé par la réaction de 1 molécule de naphtaline sur 1 molécule d'éthylène,

$$C^{20}H^{8} + C^{4}H^{4} = C^{24}H^{10} + H^{2}.$$

C'est donc un produit tertiaire par rapport à la benzine. Il dérive en définitive du styrolène, puisque ce dernier carbure est le générateur le plus prochain de la naphtaline.

5° Enfin l'*anthracène* est formé par l'union de 2 volumes de benzine et de 1 volume d'éthylène,

$$2C^{12}H^{6} + C^{4}H^{4} = C^{28}H^{10} + 3H^{2}.$$

Mais cette formation, pas plus que celle de la naphtaline, n'est opérée immédiatement aux dépens des deux carbures générateurs. En réalité, la benzine et l'éthylène produisent d'abord du styrolène, et c'est ce dernier qui, réagissant à son tour sur une autre molécule de benzine, engendre l'anthracène, comme il sera établi plus loin

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 454.

(2) L'acénaphtène est formé par la naphtaline et l'éthylène, en vertu d'une équation analogue à celle qui dérive le styrolène de la benzine et de l'éthylène. C'est un isomère du phényle, mais avec une constitution bien différente :

Phényle .... $C^{12}H^{4}(C^{12}H^{6})$.
Acénaphtène .... $C^{20}H^{6}(C^{4}H^{4})$.

(p. 27),

$$C^{16}H^{8} + C^{12}H^{6} = C^{28}H^{10} + 2H^{2}.$$

On voit que toutes les formations secondaires, telles que celle de la naphtaline, de l'acénaphtène et de l'anthracène, peuvent être ramenées à celle du styrolène, soit par les formules, soit par les expériences directes que j'ai citées et qui vont être développées.

Mais, auparavant, je crois utile d'insister sur les relations générales qui existent entre les divers carbures que je viens de signaler et les corps générateurs. En effet, la formation de ces carbures a lieu par l'addition du carbone de 1, 2, 3, etc., équivalents d'éthylène, avec 1, 2, 3, etc., équivalents de benzine,

Styrolène.....	$C^{4}H^{4} + C^{12}H^{6} = C^{16}H^{8} + H^{2}$
Naphtaline....	$2C^{4}H^{4} + C^{12}H^{6} = C^{20}H^{8} + 3H^{2}$
Acénaphtène...	$3C^{4}H^{4} + C^{12}H^{6} = C^{24}H^{10} + 4H^{2}$
....	....
Anthracène....	$C^{4}H^{4} + 2C^{12}H^{6} = C^{28}H^{10} + 3H^{2}$
....	....

Tous ces carbures prennent naissance sans qu'il soit nécessaire, pour expliquer la formation de quelques-uns d'entre eux, d'invoquer la séparation d'une certaine quantité de carbone libre. Le carbone libre qui se produit dans les réactions pyrogénées n'intervient donc pas dans la formation des composés les plus simples, pas plus qu'il n'intervient dans les réactions opérées par voie humide. C'est là une circonstance essentielle : elle caractérise également la condensation de l'acétylène (1), ainsi que la décomposition par la chaleur de la benzine (2) et de ses homologues (3). Ces faits méritent d'autant plus de fixer l'attention qu'ils sont tout à fait opposés aux opinions reçues relativement

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 54.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 454 et 475.
(3) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 134.

2.

à l'action de la température rouge sur les principes organiques.

En réalité, les réactions opérées à cette température sont tout aussi simples et aussi régulières que les réactions opérées par voie humide, telles que les oxydations, par exemple, pourvu que l'on sache remonter jusqu'à leur loi génératrice et jusqu'à leur mécanisme véritable. Cette simplicité des relations qui caractérisent les réactions opérées à la température rouge est liée étroitement avec un fait capital et sur lequel j'ai déjà appelé l'attention (1), à savoir, que le charbon ne représente pas un corps simple comparable à l'hydrogène : mais au contraire c'est un élément extrèmement condensé, assimilable par ses propriétés et son origine à un carbure d'hydrogène très-compliqué. Quand le charbon prend naissance, il représente le résultat ultime de la combinaison successive d'un grand nombre de molécules de carbures d'hydrogène, unies avec une élimination toujours croissante d'hydrogène. Bref, le charbon est en quelque sorte un polymère très-élevé du véritable élément carbone, tel que cet élément peut être conçu existant dans les composés simples : acide carbonique, oxyde de carbone, formène, etc.

II. *Action de l'éthylène et de l'acétylène sur le styrolène. — Synthèse de la naphtaline.*

En faisant passer la vapeur de styrolène mélangée d'éthylène à travers un tube rouge, et en procédant comme il a été dit pour la réaction de la benzine sur l'éthylène, j'ai obtenu deux produits principaux et très-prédominants, savoir : la *naphtaline* et la *benzine* (2).

La *benzine* résulte de la décomposition isolée du sty-

[illegible] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 475.

(2) Il se forme en outre un peu d'anthracène, produit par une réaction [illegible]aire, celle de la benzine sur le styrolène; cette réaction est dévelop[illegible] loin (p. 27).

rolène, carbure moins stable que la benzine et la plupart des autres carbures pyrogénés,

$$C^{16}H^{8} = C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2};$$

j'ai déjà exposé ailleurs cette décomposition (1).

La *naphtaline*, au contraire, dérive de la réaction directe de l'éthylène sur le styrolène, à volumes gazeux égaux :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + 2H^{2}.$$

On peut représenter cette réaction d'une manière plus intelligible, en décomposant la formule de la naphtaline, de façon à mettre en évidence les résidus de la molécule benzénique et des deux molécules éthyléniques, qui ont concouru à constituer la naphtaline. Il suffit d'écrire la formule de la naphtaline de la manière suivante :

$$C^{12}H^{4}[C^{4}H^{2}(C^{4}H^{2})],$$

laquelle indique deux substitutions successives, l'une de H^2 par C^4H^4 dans la benzine (formation du styrolène),

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(H^{2})}_{\text{Benzine.}}\ldots\underbrace{C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4})}_{\text{Styrolène.}},$$

l'autre de H^2 par C^4H^2 dans le styrolène lui-même,

$$\underbrace{C^{16}H^{6}(H^{2})}_{\text{Styrolène.}}\ldots\underbrace{C^{16}H^{6}(C^{4}H^{2})}_{\text{Naphtaline.}},$$

c'est-à-dire

$$\underbrace{C^{12}H^{4}[C^{4}H^{2}(H^{2})]}_{\text{Styrolène.}}\ldots\underbrace{C^{12}H^{4}[C^{4}H^{2}(C^{4}H^{2})]}_{\text{Naphtaline.}}.$$

La formation de la naphtaline au moyen du styrolène et de l'éthylène peut donc être représentée par l'équation que

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 463.

voici :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^4H^2(H^2)}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{2H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

J'ai également obtenu la naphtaline en faisant passer à travers un tube rouge un mélange de styrolène et d'acétylène,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + H^2,$$

réaction qui est une conséquence immédiate des formules que je viens d'exposer.

Mais cette dernière expérience est beaucoup plus délicate que la précédente, parce qu'il n'est guère possible d'opérer sur un poids d'acétylène un peu considérable, attendu les difficultés que présente la préparation de ce carbure; tandis que l'éthylène peut être obtenu aisément en quantités illimitées.

La formule $C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]$, attribuée ici à la naphtaline, est en conformité avec la formation de ce carbure, dans toutes les circonstances où il se manifeste. Ceci mérite quelques développements.

Je ferai observer d'abord que cette constitution explique fort bien la production de la naphtaline, telle que je l'ai reconnue aux dépens de l'acétylène soumis à l'action de la chaleur du rouge vif. En effet, la benzine est un polymère de l'acétylène et se forme abondamment par l'action ménagée de la chaleur sur ledit acétylène : on comprend dès lors aisément comment la naphtaline prend naissance par l'action directe de la chaleur rouge sur l'acétylène, puisque, dans ces conditions, l'acétylène non transformé et la benzine qui résulte de la transformation progressive d'une utre portion d'acétylène ne tardent pas à se trouver en ́sence.

L'analogie de cette formation avec les expériences développées dans la page précédente devient plus étroite encore, si l'on observe que la naphtaline prend également naissance à une température beaucoup plus basse et dès le rouge sombre, dans les expériences exécutées en chauffant l'acétylène au sein d'une cloche courbe. En effet, dans cette dernière circonstance, la benzine est formée d'abord en grande quantité (1) et comme produit principal :

$$3\,C^4H^2 = C^{12}H^6;$$

c'est cette benzine qui réagit ensuite sur l'excès d'acétylène non transformé. Elle engendre par une première synthèse le styrolène,

$$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8,$$

lequel se retrouve, en effet, en quantité notable dans les produits condensés. A son tour le styrolène, agissant sur l'excès d'acétylène, engendre la naphtaline par une nouvelle réaction :

$$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2.$$

En réalité, la naphtaline produite aux dépens de l'acétylène, soit au rouge vif, soit au rouge sombre, prend toujours naissance en vertu des mêmes réactions. Mais le développement de ces réactions au rouge sombre est beaucoup plus lent et laisse subsister les composés intermédiaires; tandis qu'au rouge vif ces derniers carbures disparaissent presque entièrement et au fur et à mesure de leur formation même, par le progrès rapide des condensations successives.

Les expériences exposées plus haut rendent compte également de la formation pour ainsi dire universelle de la naphtaline aux dépens des corps soumis à l'influence prolongée de la température rouge, parce qu'elles ramènent

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 54.

cette formation à l'action de la benzine sur l'éthylène, c'est-à-dire de deux carbures qui se rencontrent partout, et plus généralement aux métamorphoses successives de l'acétylène.

Montrons, par exemple, comment la naphtaline se produit aux dépens du formène, production qu'il est facile de réaliser en faisant passer lentement ce carbure dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. Le formène se change d'abord en acétylène, comme je l'ai observé :

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2,$$

puis une partie de l'acétylène devient de la benzine,

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6;$$

laquelle réagit à son tour sur le reste de l'acétylène pour engendrer la naphtaline,

$$C^{12}H^6 + 2C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2.$$

De même, l'éthylène est capable de fournir de la naphtaline, parce qu'à la température rouge l'éthylène se change d'abord en acétylène,

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2,$$

ce qui nous fait rentrer dans le même cycle de réactions.

En général, tout composé capable de donner naissance au formène, à l'éthylène, à l'acétylène, c'est-à-dire aux trois carbures les plus simples et les plus répandus, devra former de la naphtaline. On explique dès lors sans difficulté pourquoi la naphtaline se forme aux dépens de presque tous les composés organiques.

La formule rationnelle de la naphtaline que j'ai établie plus haut permet encore d'expliquer pourquoi ce carbure se forme en grande quantité dans la décomposition du toluène et des autres homologues de la benzine par la chaleur (1), tandis que la naphtaline n'apparaît pas dans la décomposition de la benzine elle-même. En effet, le toluène

(1) Voir ce volume des *Annales*, p. 127, 131, 138 et 140.

et les autres homologues résultent de l'association d'une molécule benzénique et d'une ou de plusieurs molécules forméniques,

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Toluène.}} + H^2.$$

C'est cette molécule forménique dont la métamorphose donne lieu à l'acétylène qui entre dans la constitution de la naphtaline, attendu que la destruction du toluène (ou de ses homologues) par la chaleur produit le résidu forménique, C^2H. Or ce résidu se double, soit en devenant libre, soit à l'état naissant. En devenant libre, il se double pour constituer l'acétylène,

$$(C^2H)^2 = C^4H^2,$$

comme je l'ai établi en 1862 et 1864 (1), et comme je viens de le rappeler tout à l'heure. A l'état naissant, ce même résidu se double également, mais en demeurant uni à un résidu correspondant de benzine pour constituer la naphtaline.

Nous retrouvons donc les deux générateurs de la naphtaline : benzine et acétylène, dans la décomposition du toluène et de ses homologues par la chaleur. Au contraire, la décomposition de la benzine pure ne forme pas une quantité appréciable de naphtaline, parce qu'elle ne donne naissance qu'à des traces d'acétylène.

Les diverses réactions de la naphtaline peuvent aussi être expliquées à l'aide de notre formule rationnelle. Elle permet, par exemple, de comprendre pourquoi la naphtaline, étant oxydée, perd du premier coup 4 équivalents de carbone, sous forme d'acide oxalique, pour former l'acide phtalique, $C^{16}H^6O^8$; ce dernier acide étant capable de se

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 285 (1864).

séparer ensuite en benzine et acide carbonique :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + 8O^2 = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^2O^8)}_{\text{Acide phtalique.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}}.$$

$$\underbrace{C^{12}H^4(C^4H^2O^8)}_{\text{Acide phtalique.}} = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{2C^2O^4}_{\text{Acide carbonique.}} \ (1).$$

Je suis parvenu à dédoubler successivement la naphtaline par hydrogénation (2), de façon à la changer en éthylbenzine et hydrure d'éthylène,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + 4H^2 = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^6)}_{\text{Éthylbenzine.}} + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}},$$

et même en benzine et hydrure d'éthylène,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + 5H^2 = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{2C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}}.$$

Or ces dédoublements successifs sont en parfait accord avec notre formule rationnelle, comme le montrent les équations précédentes.

Enfin la capacité de saturation de la naphtaline, c'est-à-dire son aptitude à s'unir par voie d'addition au chlore, au brome, etc., est également une conséquence de sa formule rationnelle; mais je préfère développer ce point dans le Mémoire sur la *théorie des corps polymères* (3).

Terminons par une dernière remarque : on sait que Laurent a observé de nombreuses isoméries dans l'étude

(1) On sait par les recherches de MM. Depouilly que l'élimination d'acide carbonique aux dépens de l'acide phtalique peut être opéré en deux phases, la première engendrant l'acide benzoïque, par suite de l'union d'une partie de l'acide carbonique naissant avec la benzine. [*Bulletin de la Société Chimique*, t. III, p. 163 et 469 (1865).]

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 788 (1867).

(3) *Voir* ce volume, p. 77.

des dérivés chlorés et nitrés de la naphtaline. Or ces isoméries et beaucoup d'autres analogues peuvent être expliquées et prévues par la théorie que je viens de développer.

En effet, étant donnée la formule de la naphtaline

$$C^{12}H^{4}[C^{4}H^{2}(C^{4}H^{2})],$$

il pourra arriver que l'action du réactif, du chlore par exemple, opérant soit par addition, soit par substitution, se porte de préférence sur l'un des trois résidus hydrocarbonés écrits dans cette formule, ou bien sur deux résidus à la fois, ou même sur les trois simultanément. De là résulteront de nombreuses isoméries, dont la théorie permet de tracer le tableau. Je ferai observer en passant que l'isomérie de l'alizarine avec l'acide oxynaphtalique représente probablement l'une des applications de la même théorie.

Quoi qu'il en soit, la constitution de la naphtaline paraît établie d'une manière décisive par les expériences synthétiques qui viennent d'être développées.

III. *Action de la benzine sur le styrolène. — Synthèse de l'anthracène.*

La réaction de la benzine et du styrolène, dirigés à travers un tube rouge, a fourni comme produit principal et abondant de l'anthracène, et comme produits accessoires de la naphtaline (1), un carbure analogue au phényle et quelques carbures moins volatils. On n'observe pas la formation des homologues de la benzine.

L'anthracène résulte de la réaction directe du styrolène sur la benzine :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + 2H^{2}.$$

(1) Cette dernière formation se rattache à la réaction du styrolène sur l'hydrogène produit dans la réaction principale, laquelle donne lieu à de l'éthylène et à de la benzine : l'éthylène réagit à son tour sur le styrolène pour former de la naphtaline.

Il offre les propriétés du carbure extrait par M. Anderson du goudron de houille : aspect, cristallisation avec formes spéciales (par dissolution et par sublimation); odeur fétide et spécifique; solubilité très-faible dans l'alcool froid, un peu plus grande dans l'alcool chaud et surtout prononcée dans le toluène; point de fusion vers 210 degrés; degré de volatilité, c'est-à-dire sublimation facile au-dessus de 200 degrés, et point d'ébullition situé vers celui du mercure; enfin formation d'un picrate rouge cristallisé en belles aiguilles caractéristiques. Ce dernier picrate est facilement dédoublé par le contact d'un excès d'alcool; il est également décomposé par le réactif anthracèno-nitré (*voir* p. 184), lequel le transforme en un composé cristallisé en lamelles violacées, etc.

D'après ces faits, l'anthracène doit être représenté par la formule rationnelle

$$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)],$$

laquelle, introduite dans l'équation précédente, conduit à la relation que voici :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]}_{\text{Anthracène.}} + 2H^2.$$

On voit que la formation de l'anthracène est semblable à celle de la naphtaline. Un résidu de benzine, $C^{12}H^6 - H^2$, à la place d'un résidu d'éthylène, $C^4H^4 - H^2$, fait toute la différence entre ces deux carbures :

Naphtaline...... $C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]$,
Anthracène..... $C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]$.

La formation de l'anthracène dans la réaction de l'éthylène sur la benzine se trouve donc expliquée, puisque cette réaction fournit d'abord du styrolène : dans un cas, comme dans l'autre, l'anthracène dérive de la réaction successive de 2 molécules de benzine sur 1 molécule d'éthylène, avec séparation d'hydrogène.

La formation de l'anthracène, aux dépens du toluène décomposé par la chaleur (1), rentre dans une interprétation analogue, puisque l'anthracène dérive alors de 2 molécules de toluène, produites chacune par l'association du formène et de la benzine, $C^{12}H^4(C^2H^4)$:

$$\underbrace{2\,C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{[C^{12}H^4(C^2H)]^2}_{\text{Anthracène.}} + 3H^2.$$

On voit intervenir ici 2 molécules de benzine et deux résidus forméniques $(C^2H)^2$, équivalant à un résidu éthylénique C^4H^2 (*voir* p. 25) ; or ce sont les composants prochains de l'anthracène. Même explication pour la formation de l'anthracène aux dépens des homologues supérieurs du toluène.

Au contraire, la benzine pure ne fournit pas d'anthracène; ce qui est une nouvelle confirmation et en quelque sorte une contre-épreuve des relations précédentes.

Voci une autre vérification. D'après ces relations, l'acétylène pur doit pouvoir engendrer l'anthracène, puisque sa condensation fournit d'abord de la benzine et du styrolène. Or cette prévision est confirmée par l'expérience. En effet, j'ai réussi à mettre en évidence l'anthracène qui se forme en petite quantité, lors de la condensation polymérique de l'acétylène chauffé dans une cloche courbe. L'anthracène résulte, dans cette circonstance, comme je viens de le dire, de la réaction de la benzine sur l'acétylène,

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6,$$
$$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8,$$

laquelle engendre d'abord du styrolène; puis la benzine, agissant de nouveau sur le styrolène, en transforme une certaine partie en anthracène,

$$C^{12}H^6 + C^{16}H^8 = C^{28}H^{10} + 2H^2.$$

L'anthracène représente donc ici un produit tertiaire, en tant que dérivé de l'acétylène.

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 129 et 131.

D'après ces faits, on aperçoit clairement l'enchaînement des réactions pyrogénées qui donnent naissance à l'anthracène dans presque tous les produits engendrés sous l'influence prolongée de la température rouge. La formation pour ainsi dire universelle de ce carbure, aussi bien que celle de la naphtaline, demeure expliquée par les expériences synthétiques.

IV. *Action du formène sur la benzine.*

Après avoir fait agir l'éthylène sur la benzine, j'ai essayé la même réaction entre la benzine et le formène. *A priori*, cette réaction semblerait devoir conduire à la synthèse directe des homologues de la benzine, et d'abord à celle du toluène :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{2}H^{4}}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4})}_{\text{Toluène.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}}$$

Mais le formène se comporte autrement que l'éthylène. Ni au rouge vif, ni au rouge blanc, soit dans un tube de porcelaine, soit dans un tube rempli de tournure de fer, on n'observe une action réciproque sensible. Dans ces diverses circonstances, on obtient toujours les produits de décomposition de la benzine isolée, auxquels vient s'ajouter un à deux dix-millièmes de naphtaline. Cette dernière résulte évidemment de la formation préalable de l'acétylène aux dépens du formène, formation que j'ai constatée il y a longtemps.

C'est seulement en portant la température jusqu'au blanc éblouissant (ramollissement de la porcelaine) que j'ai pu modifier, légèrement d'ailleurs, la réaction de la chaleur sur un mélange de benzine et de formène, de façon à obtenir, à côté des carbures dérivés de la benzine pure, quelques centièmes d'anthracène :

$$\underbrace{2C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{2C^{2}H^{4}}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})]}_{\text{Anthracène.}} + 5H^{2}.$$

Cette formation est comparable à celle de l'anthracène aux dépens du toluène libre (1).

Elle s'explique si l'on observe que le formène, C^2H^4, à une haute température, fournit de l'acétylène,

$$(C^2H)^2 = C^4H^2,$$

dont l'association avec la benzine constitue l'anthracène,

$$C^4H^2 + 2C^{12}H^6 = C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)] + 2H^2.$$

Ici, comme dans tant d'autres circonstances, l'acétylène établit le passage entre les dérivés de l'éthylène et ceux du formène. Ce passage s'opère, toutes les fois que la molécule forménique se double par suite de l'élimination d'un nombre impair d'équivalents d'hydrogène.

La différence qui se manifeste entre les réactions de l'éthylène et celles du formène sur la benzine me paraît liée avec la constitution thermochimique de ces deux carbures, le premier étant formé avec absorption de chaleur et le second au contraire avec dégagement de chaleur. Je développerai plus loin ce point de vue dans le présent volume de ce recueil (p. 94), et je montrerai comment, à défaut de la réunion directe des carbures libres, l'union du formène naissant et de la benzine naissante peut, au contraire, être réalisée par voie pyrogénée, de façon à engendrer précisément les homologues de la benzine. (*Voir* p. 81 et 86.)

V. *Déplacements réciproques entre l'hydrogène, l'acétylène, l'éthylène et la benzine.*

Je me propose de développer maintenant la théorie des déplacements réciproques qui peuvent être opérés, à la température rouge, entre l'hydrogène, l'éthylène (ou l'acé-

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 131.

tylène) et la benzine, dans les carbures tels que :

La benzine.........	$C^{12}H^4(H^2)$,	
Le styrolène........	$C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]$,	ou $C^{16}H^6(H^2)$,
La naphtaline.......	$C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]$,	ou $C^{16}H^6(C^4H^2)$,
Le phényle.........	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(H^2)]$,	ou $C^{24}H^8(H^2)$,
Le chrysène........	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]$,	ou $C^{24}H^8(C^{12}H^4)$,
Et enfin l'anthracène.	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]$,	ou $C^{16}H^6(C^{12}H^4)$,

carbures dont j'ai établi précédemment la constitution par la méthode des synthèses pyrogénées. Cette constitution trouve une nouvelle confirmation dans les expériences qui suivent.

J'ai déjà démontré le déplacement direct de l'hydrogène libre dans la benzine, avec formation du styrolène,

$$\underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} + C^4H^4 = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + H^2.$$

Ce même déplacement, opéré par l'acétylène, dans le styrolène, donne lieu à la formation de la naphtaline,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Napthaline.}} + H^2.$$

Le déplacement de l'hydrogène par la benzine libre, dans la benzine elle-même, produit le phényle,

$$\underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^6)}_{\text{Phényle.}};$$

Ce même déplacement, opéré par le résidu $C^{12}H^4$ de la benzine, dans le phényle, donne naissance au chrysène,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(H^2)]}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]}_{\text{Chrysène.}} + 2H^2;$$

Le déplacement de l'hydrogène, par ce même résidu, $C^{12}H^4$,

dans le styrolène,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^{12}H^4)]}_{\text{Anthracène.}} + 2H^2,$$

explique la formation correspondante de l'anthracène.

Enfin le déplacement de l'éthylène par l'hydrogène dans le styrolène reproduit la benzine,

$$\underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Ethylène.}}.$$

Tous ces déplacements, je le répète, s'opèrent directement, sur les corps libres, et par la seule influence de la chaleur.

Pour compléter le tableau des transformations, il reste à examiner l'action de l'éthylène sur le phényle, sur le chrysène et sur l'anthracène;

L'action de la benzine sur la naphtaline;

Enfin l'action de l'hydrogène libre sur le chrysène, sur la naphtaline et l'anthracène.

1° *Réactions de l'éthylène.* — Les réactions de l'éthylène sont des plus remarquables, car elles donnent lieu à des déplacements directs de benzine.

1. *Éthylène et phényle :*

$$C^4H^4 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(H^2)].$$

Le mélange de ces deux carbures, dirigé à travers un tube rouge, produit d'une part de la benzine et du styrolène (déplacement de la benzine par l'éthylène) :

$$\underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^6)}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Ethylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}};$$

et d'autre part, en proportion également considérable, de l'anthracène et de l'hydrogène (déplacement de l'hydro-

gène par l'acétylène) :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(H^2)]}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^4H^2(H^2)}_{\text{Ethylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]}_{\text{Anthracène.}} + 2H^2.$$

Une portion du phényle demeure inattaquée, remarque qui s'applique à toutes les réactions qui vont suivre.

L'existence de ces divers carbures a été établie par le système d'épreuves développé dans les premières parties de ce Mémoire, et sur lequel je crois superflu de revenir.

2. *Éthylène et chrysène :*

$$C^4H^4 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)].$$

Il y a déplacement de benzine et formation d'anthracène, produit principal,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]}_{\text{Chrysène.}} + \underbrace{C^4H^2(H^2)}_{\text{Ethylène.}}$$

$$= \underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}},$$

et d'un peu de naphtaline, produit secondaire,

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]}_{\text{Chrysène.}} + \underbrace{2C^4H^2(H^2)}_{\text{Ethylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{2C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}.$$

Cette dernière formation doit être regardée comme une conséquence de la première, ainsi qu'il va être dit.

3. *Éthylène et anthracène :*

$$C^4H^4 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)].$$

Il y a déplacement de benzine et formation d'une grande quantité de naphtaline :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]}_{\text{[illegible]}} + \underbrace{C^4H^2(H^2)}_{\text{Ethylène}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}.$$

[illegible]ions de la benzine. — La plupart de ces réac-

tions ont été déjà exposées. Je me bornerai à citer ici l'action de la benzine sur la naphtaline.

Benzine et naphtaline :

$$C^{12}H^{6} + C^{20}H^{8}.$$

Au rouge vif, pas d'action réciproque sensible, la benzine se décomposant séparément. Au rouge blanc, formation abondante d'anthracène,

$$\underbrace{C^{12}H^{4}[C^{4}H^{2}(C^{4}H^{2})]}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{3C^{12}H^{4}(H^{2})}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{2C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})]}_{\text{Anthracène.}} + 3H^{2}.$$

Cette formation peut être regardée comme la résultante de deux actions successives ou simultanées.

En vertu de la première réaction, la benzine déplace l'éthylène dans la naphtaline et forme une molécule d'anthracène,

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(H^{2})}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{4}H^{2}(C^{4}H^{2})]}_{\text{Naphtaline.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})]}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}(H^{2})}_{\text{Ethylène.}}.$$

En vertu de la deuxième réaction, 2 molécules de benzine réagissent sur l'éthylène formé par la première et engendrent d'abord du styrolène, puis de l'anthracène,

$$\underbrace{2C^{12}H^{4}(H^{2})}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}(H^{2})}_{\text{Ethylène.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})]}_{\text{Anthracène.}},$$

conformément à des réactions que j'ai développées précédemment (p. 18 et 27).

3° *Réactions de l'hydrogène.* — Les réactions de l'hydrogène sont moins caractérisées, pour la plupart, que celles de l'éthylène. J'ai montré, par exemple, que le phényle, en présence de l'hydrogène, se décompose en benzine et chrysène, sans que l'hydrogène intervienne (1). Mais il en

(1) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 465.

est autrement, comme je l'ai déjà établi (1), avec le styrolène, lequel régénère de la benzine et de l'éthylène,

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4})}_{\text{Styrolène.}} + H^{2} = \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}}_{\text{Ethylène.}},$$

et il en est aussi autrement, comme on va le voir, avec les divers carbures que je vais énumérer.

1. *Hydrogène et chrysène :*

$$H^{2} + C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{12}H^{4})].$$

Il se produit une grande quantité de benzine et une proportion notable de phényle. Le phényle résulte d'une substitution de l'hydrogène à la benzine (ou plutôt au résidu $C^{12}H^{4}$) :

$$\underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{12}H^{4})]}_{\text{Chrysène.}} + 2H^{2} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(H^{2})]}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}};$$

la benzine dérive en partie de cette même réaction, en partie de la décomposition secondaire du phényle en benzine et chrysène.

Il est facile de concevoir que le résultat définitif de cet ensemble de réactions tend à être le même que celui de l'action inverse exercée par la chaleur rouge sur la benzine, laquelle action développe des carbures identiques. Dans un cas comme dans l'autre, un équilibre se produit entre la benzine, le phényle, le chrysène et l'hydrogène, équilibre en vertu duquel la benzine domine dans la substance distillée, le phényle venant ensuite et le chrysène étant le produit le moins abondant.

2. *Hydrogène et naphtaline :*

$$H^{2} + C^{12}H^{4}[C^{4}H^{2}(C^{4}H^{2})].$$

L'hydrogène ne réagit guère sur la naphtaline, ce car-

---

(1) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 464.

bure demeurant presque inaltéré, même à de très-hautes températures. Cependant on obtient au rouge vif un peu de benzine et d'acétylène :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{2C^4H^2.}_{\text{Acétylène.}}$$

Pour constater cette formation de benzine, on dirige les gaz obtenus dans la réaction à travers l'acide nitrique fumant; puis on change la nitrobenzine en aniline, etc.

3. *Hydrogène et anthracène :*

$$H^2 + C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)].$$

La réaction est plus difficile à réaliser que la précédente; toutefois on obtient encore des traces de benzine et d'acétylène :

$$\underbrace{C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]}_{\text{Anthracène.}} + 2H^2 = \underbrace{2C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^4H^2.}_{\text{Acétylène.}}$$

D'après les faits qui viennent d'être exposés, les actions entre les carbures pyrogénés que j'étudie en ce moment, et qui sont les plus stables des carbures connus, se réduisent à une loi très-simple, laquelle permet de prévoir tous les phénomènes, à savoir : l'échange réciproque entre l'hydrogène, la benzine et l'éthylène, échange réglé par les masses relatives de ces trois corps. A l'éthylène, on peut d'ailleurs substituer l'acétylène libre dans la plupart des cas, toute réaction opérée par l'éthylène libre avec séparation d'hydrogène pouvant être également, en principe, effectuée par l'acétylène; mais l'éthylène est d'un emploi plus commode dans les expériences.

Les carbures qui interviennent dans ces échanges se partagent en trois groupes, savoir :

Premier groupe.

La *benzine* .... $C^{12}H^4(H^2)$
Et l'*éthylène* .... $C^4H^2(H^2)$,

dans lesquels l'hydrogène peut être échangé contre un volume gazeux égal de benzine : de là résultent les carbures du second groupe, dérivés de 2 molécules des carbures primitifs.

Deuxième groupe.

Le *styrolène*.........	$C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]$
Et le *phényle*........	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(H^2)]$,

dans lesquels 2 volumes d'hydrogène peuvent être échangés contre 1 volume d'éthylène ou de benzine, c'est-à-dire 1 volume d'hydrogène contre 1 volume d'acétylène ou du résidu benzénique $C^{12}H^4$ (phénylène) correspondant : de là résultent les carbures du troisième groupe.

Troisième groupe.

Il comprend :

Le *chrysène*........	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]$,
L'*anthracène*.......	$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^4H^2)]$
Et la *naphtaline*.....	$C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]$,

dérivés de 3 molécules des carbures primitifs.

Tels sont les carbures que j'ai principalement étudiés. Mais, en réalité, les réactions ne s'arrêtent pas là.

Au même titre que la benzine, dérivée de 3 molécules d'acétylène, fonctionne à son tour comme une molécule unique dans les échanges signalés ci-dessus, au même titre, dis-je, chacun des carbures secondaires et tertiaires que je viens d'énumérer peut être envisagé comme une molécule unique et donner lieu à de nouveaux carbures plus complexes, mais toujours formés suivant une loi analogue à la précédente. A cette catégorie appartiennent, en effet, les derniers carbures obtenus par l'action de la chaleur sur la benzine, tels que le benzérythrène et le bitumène (1), lesquels dérivent évidemment de plus de 3 molécules de benzine. Il en est de même de plusieurs des carbures qui se

(1) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 458.

forment dans l'action de l'éthylène sur la benzine, tels que l'acénaphtène et probablement aussi certains carbures volatils au-dessus de 360 degrés.

La naphtaline et l'anthracène spécialement, en raison de leur grande stabilité, paraissent propres à fournir de nouveaux points de départ, ou plutôt de nouveaux relais, à la condensation progressive des molécules hydrocarbonées. En effet, l'éthylène réagit au rouge sur la naphtaline d'une façon très-nette et l'acénaphtène est le premier produit de cette réaction (*voir* ce volume, p. 228). L'anthracène semble de même le point de départ d'une série de carbures homologues, tels que la paranaphtaline, le rétène, etc. (1). On prévoit ainsi tout un nouvel ordre de transformations, comparables à celles que j'expose en ce moment, et dont la progression se développe indéfiniment, en engendrant des carbures d'hydrogène toujours plus compliqués, mais toujours produits en vertu des mêmes lois générales.

VI. *Statique des carbures pyrogénés.*

1. Les réactions que j'expose en ce moment offrent un caractère extrêmement remarquable, celui de se limiter les unes les autres, en vertu d'une théorie analogue à la statique des réactions éthérées (2) et à celle des dissociations. En effet, la décomposition des carbures primitifs n'est jamais complète dans mes expériences, et ce résultat s'explique par la possibilité de régénérer lesdits carbures, au moyen des produits directs ou médiats de leur décomposition.

Plusieurs cas se présentent ici.

2. Tantôt les deux réactions inverses sont également

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, nouvelle série, t. VII, p. 46 (1867). — Ce volume des *Annales*, p. 138, 144, 219 et 220.

(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 225 et 345.

possibles, à la même température, sous la seule condition de modifier les proportions relatives des corps réagissants.

Ainsi la réaction de l'éthylène libre sur la benzine forme de l'hydrogène et du styrolène,

$$\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}}_{\text{Ethylène.}} = \underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}};$$

tandis que l'hydrogène et le styrolène reproduisent de l'éthylène et de la benzine,

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}}_{\text{Ethylène.}}.$$

De même la benzine, se substituant à l'hydrogène dans le phényle, engendre le chrysène,

$$\underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{36}H^{12}}_{\text{Chrysène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}};$$

tandis que le chrysène, traité par l'hydrogène, reproduit le phényle et la benzine,

$$\underbrace{C^{36}H^{12}}_{\text{Chrysène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}}.$$

De même encore l'anthracène et l'hydrogène fournissent de la benzine et de l'acétylène,

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{2C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}},$$

carbures dont la réaction inverse reproduit l'anthracène,

$$\underbrace{2C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}}.$$

Dans ces trois couples de réactions, il y a réciprocité exacte : par conséquent aucune d'elles ne pourra s'accomplir jusqu'au bout, se trouvant arrêtée à un certain terme par la réaction inverse des produits auxquels elle donne naissance.

Un tel équilibre peut se développer entre trois corps seulement : par exemple entre la benzine, l'acétylène et le styrolène, les deux premiers corps formant par simple addition le styrolène,

$$\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}};$$

lequel se décompose d'autre part en benzine et acétylène,

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} = \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}};$$

c'est là un phénomène analogue à la dissociation d'un composé binaire.

Mais le plus souvent l'équilibre s'établit entre quatre corps distincts, comme il arrive dans les réactions opposées de l'hydrogène sur le chrysène, et du phényle sur la benzine :

$$\left\{\begin{aligned}&\underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{12}H^{4})]}_{\text{Chrysène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(H^{2})]}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^{12}H^{4}(H^{2})}_{\text{Benzine.}}.\\&\underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(H^{2})]}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^{12}H^{4}(H^{2})}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{12}H^{4})]}_{\text{Chrysène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}}.\end{aligned}\right.$$

Ce dernier phénomène est tout à fait comparable à l'équilibre des réactions éthérées.

3. Tels sont les cas les plus simples qui puissent se présenter. Mais l'équilibre des réactions pyrogénées est d'ordinaire plus compliqué. Au lieu de se développer entre les substances primitives et les corps qu'elles engendrent directement, l'équilibre exige souvent le concours des produits de la décomposition de ces derniers corps. Ceci mérite quelque attention, comme étant plus général : en effet, sur les neuf couples de réactions que l'on peut imaginer *à priori* et que j'ai réalisés par expérience entre les carbures pyrogénés étudiés dans ce Mémoire, il en est six qui ne

sont pas susceptibles de réciprocité directe et qui cependant sont limités par des conditions statiques nettement définies. Quelques exemples vont mettre ces conditions en lumière.

4. La benzine engendre du phényle et de l'hydrogène,

$$\underbrace{2C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}},$$

lesquels, étant mis en présence, n'ont pas donné lieu à une réaction inverse. Mais le phényle, d'un côté, s'est décomposé en partie en benzine et chrysène,

$$\underbrace{3C^{24}H^{10}}_{\text{Phényle.}} = \underbrace{3C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{36}H^{12}}_{\text{Chrysène.}},$$

et le chrysène, d'autre part, traité par l'hydrogène, a reproduit le phényle et la benzine,

$$\underbrace{C^{36}H^{12}}_{\text{Chrysène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Phényle.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}}.$$

Or c'est l'ensemble de ces deux dernières réactions qui limite la transformation de la benzine en phényle et hydrogène. L'équilibre existe ici entre quatre corps, savoir : la benzine, le phényle, le chrysène et l'hydrogène, liés par un système de trois réactions.

5. Autre exemple. La benzine, en réagissant sur le styrolène, engendre de l'anthracène et de l'hydrogène,

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}};$$

tandis que l'anthracène, traité par l'hydrogène, ne reproduit guère que de la benzine et de l'acétylène,

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{2C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}}.$$

Cependant la première réaction est limitée, parce que la benzine et l'acétylène ont la propriété de s'unir en formant un peu de styrolène,

$$\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}}.$$

L'équilibre existe ici entre cinq corps, savoir : la benzine, le styrolène, l'anthracène, l'hydrogène et l'acétylène, liés par un système de trois réactions.

6. Citons un dernier résultat. La benzine réagit sur la naphtaline avec formation d'anthracène et d'hydrogène,

$$\underbrace{3C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} = \underbrace{2C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{3H^{2}}_{\text{Hydrogène.}};$$

tandis que l'anthracène, traité par l'hydrogène, reproduit surtout de la benzine et de l'acétylène,

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{2H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{2C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}}.$$

Il n'y a pas réciprocité entre les deux réactions. Mais la nécessité d'une limite apparaît si l'on remarque que, d'après les faits observés dans la condensation de l'acétylène, la benzine et l'acétylène peuvent reproduire une certaine proportion de naphtaline,

$$\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{2C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}}.$$

On peut encore faire intervenir l'éthylène, ce gaz se formant dans la réaction de l'acétylène sur l'hydrogène,

$$\underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^{4}H^{4}}_{\text{Éthylène.}},$$

et ayant la propriété constatée d'engendrer la naphtaline

par sa réaction sur la benzine,

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{2C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^{20}H^8}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{3H^2}_{\text{Hydrogène.}}$$

On envisage ici un équilibre développé entre six corps, savoir : la benzine, la naphtaline, l'anthracène, l'hydrogène, l'acétylène et l'éthylène, liés par un système de quatre réactions.

Ainsi donc, dans toutes les combinaisons et décompositions de carbures pyrogénés que j'étudie en ce moment, il existe un cycle fermé de réactions observables, lesquelles établissent entre les phénomènes une réciprocité directe ou médiate, et par conséquent une limitation réciproque.

Pour mieux définir cette limitation, entrons dans quelques détails.

7. Dans les conditions où les réactions se développent, on observe constamment une circonstance caractéristique, à savoir que chacun des carbures réagissants éprouverait, s'il était isolé, un commencement de décomposition. Il y a plus : mes observations relatives à la décomposition de l'hydrure d'éthylène (1), à celle du styrolène (2), etc., tendent à établir que les produits résultant de la décomposition d'un carbure, mis en présence à l'état isolé, possèdent une certaine tendance à se recombiner. Or, étant réalisée cette circonstance d'une décomposition commençante et limitée par la tendance inverse des produits à se recombiner, il est facile de comprendre comment l'introduction d'un nouveau corps, hydrogène ou carbure, dans le système, change les conditions d'équilibre et détermine au sein du carbure primitif la substitution partielle du nouveau corps à quelqu'un des produits qui résulteraient de la décomposition spontanée dudit carbure primitif.

---

(1) *Annales* [illegible], t. IX, p. 435.
(2) *Annal* [illegible], t. IX. p. 463 et 467.

8. La liaison qui existe entre la décomposition spontanée d'un carbure et les substitutions qu'il peut éprouver, lorsqu'il est soumis à l'action directe de l'hydrogène ou des autres carbures, est surtout mise en évidence par la diversité des températures nécessaires pour provoquer les réactions.

Par exemple, les réactions de l'éthylène sur la benzine, sur le styrolène, sur le phényle, ont lieu au rouge vif : ce qui s'explique parce que ces divers carbures, pris à l'état isolé, sont décomposés en partie à ladite température.

Au contraire, la réaction de la benzine sur la naphtaline, carbure plus stable que les précédents, ne s'est exercée qu'au rouge blanc dans mes expériences.

Le formène, plus stable encore, n'a commencé à être attaqué par la benzine d'une manière sensible que vers la température du ramollissement de la porcelaine.

La naphtaline et l'anthracène sont plus stables que les autres carbures envisagés dans ce Mémoire ; car la naphtaline et l'anthracène peuvent être chauffés au rouge, dans des tubes de verre scellés, sans éprouver d'altération sensible ; tandis que le phényle, l'éthylène, le styrolène et même la benzine commencent à se décomposer dans cette condition. Aussi les déplacements qui donnent naissance à la naphtaline et à l'anthracène, c'est-à-dire les déplacements de la benzine et de l'hydrogène par l'éthylène ou l'acétylène, sont-ils infiniment plus faciles à réaliser que les déplacements inverses : circonstance qui me paraît expliquer la faible proportion relative du styrolène dans les huiles du goudron de houille et les résultats négatifs auxquels je suis arrivé jusqu'ici, relativement à la présence du phényle dans ce même goudron.

Les carbures les plus stables sont donc les types complets et mixtes, dérivés à la fois de la benzine et de l'éthylène.

9. Cependant, le phényle et le styrolène, bien qu'ils commencent à se décomposer dès la température rouge, peuvent subsister et même prendre naissance, soit au rouge

générale, tous les carbures précédents tendent donc à apparaître. S'il est plus clair d'envisager séparément la formation graduelle de chacun des carbures pyrogénés et leurs actions réciproques, cependant il est utile de rappeler en terminant que l'acétylène est leur générateur universel, et qu'il reparaît dans toutes leurs décompositions par la chaleur, conformément aux principes généraux de la réciprocité qui existe entre les méthodes d'analyse et les méthodes de synthèse.

Ainsi s'explique la formation de la benzine, de la naphtaline, de l'anthracène, etc., dans tant de réactions pyrogénées. Mais, bien que ces carbures se produisent d'une manière nécessaire, leur proportion sera très-faible dans la plupart des réactions, parce que leurs générateurs, acétylène ou benzine, ne prennent naissance d'ordinaire qu'en petite proportion et comme produits secondaires ou tertiaires, dérivés des réactions principales qui se développent d'abord et régulièrement, aux dépens des principes définis soumis aux actions décomposantes.

Cherchons, par exemple, comment ces mêmes carbures prennent naissance dans la décomposition de l'alcool et de l'acide acétique, à une haute température.

1° L'alcool donne naissance à une quantité notable d'eau et d'éthylène,

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2;$$

mais cet éthylène ne représente qu'une fraction du carbone de l'alcool primitif, une autre portion s'étant séparée en formène et en acide carbonique.

$$2\,C^4H^6O^2 = 3\,C^2H^4 + C^2O^4;$$

une troisième portion s'étant changée en formène, hydrogène et oxyde de carbone,

$$C^4H^6O^2 = C^2H^4 + H^2 + C^2O^2,$$

etc... etc.

Ce sont là les réactions simples, régulières, primitives.

2° Cependant l'éthylène, sous l'influence de la température même à laquelle il se produit, se décompose en partie en acétylène et hydrogène,

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Or l'acétylène a la propriété de s'unir directement à l'hydrogène libre pour constituer de l'éthylène (1). Il devra se produire un certain équilibre entre ces trois corps : éthylène, acétylène et hydrogène, équilibre qui limite à chaque instant la production de l'acétylène et l'empêche de dépasser une fraction déterminée de l'éthylène. Mais celui-ci ne représente déjà qu'une fraction du carbone de l'alcool primitif. On conçoit dès lors que l'acétylène, produit du second degré par rapport à l'alcool, ne pourra représenter qu'une faible proportion de son carbone.

3° Maintenant c'est cet acétylène qui doit concourir à la formation de la benzine et des carbures condensés; une portion se change peu à peu en benzine, benzine que j'ai réellement observée dans la décomposition de l'alcool. La réaction, si elle était prolongée pendant un temps assez long, déterminerait la métamorphose d'une portion considérable de l'acétylène, mais jamais celle de la totalité. La proportion de la benzine qui prend naissance, rapportée au carbone de l'alcool primitif, représentera donc une fraction encore plus petite que la proportion d'acétylène.

4° Enfin cette benzine, à son tour, doit réagir sur une portion de l'acétylène pour engendrer la naphtaline, avec séparation d'hydrogène.

Or le dernier carbure ne répond qu'à la métamorphose d'une portion de la benzine et de l'acétylène primitifs, parce que l'hydrogène agit en sens inverse sur la naphtaline et régénère en partie la benzine et l'acétylène.

Ici interviennent encore les phénomènes de statique chi-

(1) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 438.

mique développés dans le présent Mémoire : ce sont eux qui limitent la production de la naphtaline à une fraction du poids de la benzine, laquelle n'était elle-même qu'un produit secondaire par rapport à l'éthylène, et qu'un produit tertiaire par rapport à l'alcool.

La naphtaline représente donc seulement un produit du quatrième ordre par rapport à l'alcool primitif.

Il en est de même de la naphtaline formée aux dépens de l'acide acétique à la température rouge. En effet :

1° L'acide acétique produit une certaine quantité de formène et d'acide carbonique,

$$C^4H^4O^4 = C^2O^4 + C^2H^4,$$

en même temps qu'il éprouve diverses autres décompositions.

2° Une portion du formène se change en acétylène et hydrogène,

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2.$$

3° Une partie de cet acétylène se transforme en benzine, carbure que j'ai réellement obtenu au moyen de l'acide acétique.

4° Une partie de cette benzine, réagissant sur l'acétylène, produit enfin la naphtaline.

La naphtaline représente donc un produit de quatrième ordre par rapport à l'acide acétique.

On comprend dès lors pourquoi la production de la naphtaline, soit aux dépens de l'alcool, soit aux dépens de l'acide acétique ou de tout autre composé organique, a lieu en si faible proportion. Mais on voit cependant que la naphtaline se développe en vertu d'une chaîne nécessaire de réactions, déduites expérimentalement les unes des autres.

La nécessité des réactions est la conséquence la plus [illegible] du présent travail. Elle explique les formations [illegible] ées, demeurées jusqu'ici si obscures, car elle

les rapporte à leur loi génératrice, je veux dire l'action réciproque des carbures d'hydrogène. En effet, cette action étant exercée sur les générateurs primitifs eux-mêmes, c'est-à-dire sur l'acétylène, sur la benzine, sur l'éthylène et sur l'hydrogène, donne lieu aux carbures pyrogénés, tels que la naphtaline et l'anthracène, non plus à l'état de traces et en quantités pour ainsi dire inappréciables, comme on l'avait observé jusqu'à ce jour, mais en quantités considérables et avec une régularité comparable à celle qui préside aux oxydations et à la plupart des réactions organiques opérées dans les conditions ordinaires de température.

Retraçons, en terminant, le tableau des synthèses que l'on peut effectuer expérimentalement par l'union directe de l'hydrogène et du carbone libre, et par la combinaison successive et directe des carbures formés tout d'abord.

Tableau de la méthode synthétique directe, appliquée à la formation des carbures d'hydrogène.

Acétylène	$C^4 + H^2 = C^4H^2$.
Éthylène	$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4$.
Hydrure d'éthylène	$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6$.
Benzine	$3C^4H^2 = C^{12}H^6$.
Phényle	$2C^{12}H^6 = C^{24}H^{10} + H^2$.
Styrolène	$C^{12}H^6 + C^4H^2 = C^{16}H^8$. $C^{12}H^6 + C^4H^4 = C^{16}H^8 + H^2$.
Naphtaline	$C^{16}H^8 + C^4H^2 = C^{20}H^8 + H^2$. $C^{16}H^8 + C^4H^4 = C^{20}H^8 + 2H^2$.
Anthracène	$C^{16}H^8 + C^{12}H^6 = C^{28}H^{10} + 2H^2$.
Chrysène	$C^{24}H^{10} + C^{12}H^6 = C^{36}H^{12} + 2H^2$.

Je montrerai dans un autre travail que chacun des carbures précédents peut être saturé d'hydrogène et changé directement dans le carbure forménique correspondant, au moyen de l'acide iodhydrique (1).

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 710, 760, 787 (1867).

Ainsi la benzine se change en hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$;

Le styrolène se change en hydrure d'octylène, $C^{16}H^{18}$;

La naphtaline en hydrure de décylène, $C^{20}H^{22}$;

L'anthracène en hydrure de tétradécylène, $C^{28}H^{30}$.

Les condensations successives de l'acétylène peuvent donc engendrer, par des synthèses directes, tous les carbures fondamentaux, et, par suite, tous les composés de la chimie organique.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

LES POLYMERES DE L'ACÉTYLÈNE. — SYNTHÈSE DE LA BENZINE;

Par M. BERTHELOT.

La plupart des composés organiques peuvent être groupés dans deux séries fondamentales, savoir : la série des principes gras, dans lesquels le poids du carbone est sextuple de celui de l'hydrogène, ou voisin de ce nombre, et la série des principes aromatiques, dans lesquels le rapport entre le carbone et l'hydrogène est le double du précédent, ou voisin de ce nombre. Sans insister sur cette relation, je me bornerai à rappeler que la série aromatique comprend la plupart des essences naturelles et des acides qui en dérivent, les phénols et les carbures du goudron de houille, l'aniline et probablement un grand nombre des alcaloïdes thérapeutiques et des matières colorantes; enfin, les principes constitutifs de presque tous les baumes, résines, bitumes, etc. Or, tous ces composés peuvent être rattachés à la benzine par la théorie, et même, dans un grand nombre de cas, par l'expérience : la benzine est en quelque sorte la clef de voûte de l'édifice aromatique. C'est dire quelle importance présente la synthèse de la benzine; aussi ai-je poursuivi sans relâche l'étude de cette formation.

Dès le début de mes travaux, en 1851, j'ai montré que la benzine prend naissance par l'action de la chaleur rouge sur l'alcool; depuis lors, j'ai formé l'alcool avec le gaz oléfiant et ce dernier avec les éléments, la production expérimentale de la benzine au moyen du carbone et de l'hydrogène s'est trouvée ainsi démontrée. Mais ce composé était ainsi obtenu dans des conditions compliquées et qui ne jetaient guère de jour sur sa constitution.

Cependant mes recherches sur l'acétylène ne tardèrent pas à me faire penser que ce carbure devait être le générateur véritable de la benzine. En effet, l'acétylène offre ce rapport pondéral, 12 : 1, entre le carbone et l'hydrogène, propre à la série aromatique. Il y a plus : l'acétylène et la benzine sont formés de carbone et d'hydrogène exactement dans la même proportion; la condensation seule est différente, car 1 litre de vapeur de benzine renferme les mêmes éléments que 3 litres d'acétylène :

$$C^{12}H^6 = 3\,C^4H^2.$$

J'ai signalé une première confirmation de cette opinion théorique dans les décompositions comparées du chloroforme et du bromoforme par les métaux, à la température rouge (1). La décomposition du chloroforme, en effet, engendre l'acétylène en vertu d'une réaction régulière,

$$2\,C^2HCl^3 + 6\,Cu^2 = C^4H^2 + 6\,Cu^2Cl,$$

tandis que la décomposition du bromoforme, par le cuivre et surtout par le fer, engendre une certaine proportion de benzine :

$$3(2\,C^2HBr^3 + 6\,Cu^2) = C^{12}H^6 + 3(6\,Cu^2Br).$$

La benzine semble donc ici résulter d'une condensation de l'acétylène naissant. Toutefois cette expérience, bien que

---

(1) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 309 (1864); Gauthier-Villars. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 188 (1858).

publiée depuis plusieurs années, ne paraît pas avoir attiré l'attention des chimistes.

Le présent Mémoire complétera, je l'espère, la démonstration de la synthèse de la benzine et celle de sa constitution véritable. Je vais établir, en effet, que la benzine peut être obtenue directement et en grande quantité par la condensation de l'acétylène libre.

I. *Synthèse de la benzine.*

L'acétylène, chauffé dans une cloche courbe à une température voisine de la fusion du verre, se transforme peu à peu en polymères ; j'ai décrit cette expérience dans le présent Recueil, il y a quelques mois (1). Je l'ai répétée en accumulant les produits, de façon à permettre un examen développé. En définitive, et après une suite fastidieuse de manipulations méthodiques, j'ai obtenu en quantité suffisante un liquide jaunâtre que j'ai soumis à des distillations fractionnées. En suivant la marche décrite déjà à plusieurs reprises dans ce Recueil (*voir* p. 8 et suiv.), j'ai isolé toute une série de carbures d'hydrogène, polymères de l'acétylène (benzine, styrolène, hydrure de naphtaline, hydrure d'anthracène, carbures fluorescents, etc.). Je parlerai d'abord de la benzine, le plus important et le plus abondant de ces carbures.

La benzine forme près de la moitié du produit total. Je l'ai caractérisée par les propriétés suivantes, observées sur le corps purifié :

1° Point d'ébullition vers 80 degrés ;

2° Odeur ;

3° Inaltérabilité par l'acide sulfurique concentré ;

4° Après avoir éprouvé le contact de cet acide, elle est inaltérable par l'iode, et le brome ne l'attaque pas immédiatement ;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 446 (1866).

5° Introduite dans une atmosphère de chlore, au soleil, elle a formé rapidement le chlorure de Mitscherlich,

$$C^{12}H^6Cl^6,$$

composé cristallisé des plus caractéristiques;

6° L'acide nitrique fumant la dissout entièrement à froid et la change en nitrobenzine, composé liquide entièrement soluble dans l'éther et doué d'une odeur propre d'amandes amères;

7° Cette nitrobenzine a été transformée en aniline par l'acide acétique et le fer;

8° Enfin l'aniline a été changée en un composé bleu bien connu et tout à fait caractéristique (1), sous l'influence du chlorure de chaux.

Les formations de la nitrobenzine, de l'aniline et de la matière colorante bleue sont tellement sensibles, qu'elles permettent de constater la transformation de l'acétylène en benzine, en opérant sur 30 et même sur 10 centimètres cubes (12 milligrammes) d'acétylène, ce qui rend possible la démonstration de ce fait capital dans une expérience de cours, comme je m'en suis assuré.

Ces faits expliquent pourquoi la formation de la benzine et celle de l'acétylène, par l'action d'une température rouge sur les matières organiques, sont en général simultanées. Elles le sont à tel point, que l'acétylène d'origine pyrogénée, même après avoir traversé la combinaison cuivreuse qui sert à l'isoler, retient toujours quelques traces de benzine. Il suffit d'agiter 1 litre de ce gaz avec 3 ou 4 centimètres cubes d'acide nitrique fumant, pour obtenir une quantité appréciable de nitrobenzine, transformable en aniline, etc. Mais la proportion de nitrobenzine ainsi isolée est très-faible, car l'expérience ne réussit pas au-dessous de $\frac{1}{4}$ de litre d'acétylène. D'ailleurs cette nitro-

(1) Sur le mode opératoire qu'il convient de suivre pour rendre ces réactions sensibles, *voir* ce volume des *Annales*, p. 167.

benzine est réellement produite par la benzine préexistante. Pour m'en assurer, j'ai repris l'acétylène, après l'avoir traité par l'acide nitrique, je l'ai précipité de nouveau par le réactif cuivreux, puis régénéré : le carbure ainsi purifié a été agité de nouveau avec l'acide nitrique fumant; mais il n'a plus fourni aucune trace de nitrobenzine.

J'ai cru utile de répéter, avec l'acétylène ainsi purifié, la synthèse de la benzine : elle a réussi exactement comme avec l'acétylène primitif.

Il résulte de ces faits que la benzine est du *triacétylène*

$$(C^4H^2)^3.$$

Elle peut être obtenue par la condensation directe de l'acétylène; or j'ai préparé l'acétylène par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène. La synthèse de la benzine par les éléments résulte donc de deux expériences distinctes, rattachées entre elles par le raisonnement.

Pour rendre cette synthèse pleinement démonstrative, et conformément à la méthode que j'ai constamment suivie dans les recherches de cette nature, j'ai cru devoir établir entre les deux expériences une liaison expérimentale. A cet effet, j'ai préparé de l'acétylène, par la combinaison directe du carbone pur et de l'hydrogène pur; je l'ai recueilli sous forme d'acétylure cuivreux, régénéré à l'état libre et soumis à l'action de la chaleur. Il s'est comporté exactement comme l'acétylène des expériences précédentes et il a fourni de la benzine, que j'ai caractérisée rigoureusement par les mêmes épreuves.

On voit que, dans cette expérience, j'ai réalisé, sur les éléments eux-mêmes, les deux transformations successives qui donnent naissance, la première à l'acétylène,

$$4C + 2H = C^4H^2,$$

la seconde à la benzine,

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

La synthèse de la benzine par les éléments est ainsi dé-

montrée par des expériences aussi directes et aussi simples qu'on puisse le désirer.

L'acétylène est donc le générateur de la benzine, c'est-à-dire du noyau fondamental de la série aromatique; il est d'ailleurs également le générateur de l'éthylène, c'est-à-dire de l'un des noyaux fondamentaux de la série grasse : on comprend par là toute l'étendue de ses relations chimiques.

II. *Styrolène, naphtaline, anthracène, etc.*

1. La benzine est le produit principal de la condensation de l'acétylène, mais elle n'est pas le seul. Voici, en effet, ce que j'ai observé.

Le liquide obtenu par cette condensation commence à bouillir vers 50 degrés, et fournit d'abord un carbure liquide, mobile, très-volatil, doué d'une odeur pénétrante et alliacée : l'acide sulfurique concentré l'absorbe et le détruit immédiatement, en se colorant en rouge. C'est probablement du *diacétylène*,

$$C^8H^4 = 2C^4H^2.$$

S'il était pur et isolé, son point d'ébullition serait probablement situé entre 20 et 30 degrés.

Mais je ne l'ai pas obtenu en quantité suffisante pour en faire une étude spéciale.

2. Vient ensuite la benzine ou *triacétylène*, précédemment décrite :

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{3C^4H^2}_{\text{Acétylène.}}.$$

Elle représente près de la moitié du liquide brut, c'est-à-dire que la benzine est le produit principal formé aux dépens de l'acétylène.

3. Le point d'ébullition s'élève très-rapidement de 90 à 135 degrés. Entre 135 et 160 degrés, j'ai recueilli le styrolène ou *tétracétylène*, que j'ai purifié par une seconde rec-

tification :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} = 4\underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}}$$

La proportion du styrolène s'élève au cinquième environ du produit total formé dans la condensation de l'acétylène.

Ce carbure m'a paru complétement identique avec le styrolène fourni par la décomposition du cinnamate de potasse, d'après les caractères suivants, étudiés par comparaison :

1° Point d'ébullition vers 145 degrés ;

2° Odeur ;

3° Action de l'acide sulfurique concentré (transformation du carbure en polymères) ;

4° Action de l'acide nitrique fumant ;

5° Action du brome (production d'un bromure cristallisé caractéristique) ;

6° Action de l'iode libre (transformation immédiate du carbure en polymères) ;

7° Action de l'iodure de potassium iodé en solution aqueuse (formation immédiate et à froid, par la dilution de la liqueur, d'un iodure de styrolène en beaux cristaux, lesquels se détruisent spontanément en moins d'une heure, avec régénération d'iode et production d'un polymère (1).

J'ai vérifié tous ces caractères sur le tétracétylène, et notamment la formation spécifique du bromure et de l'iodure cristallisés.

Le styrolène résulte donc de la condensation de 4 molécules d'acétylène. Toutefois il est probable que cette condensation ne s'opère pas d'un seul coup, mais qu'elle résulte de l'union de 1 molécule d'acétylène avec 1 molécule de

---

(1) *Voir ces Annales*, p. 9 et 171.

benzine préalablement formée :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} = C^{4}H^{2}(C^{12}H^{6}).$$

La formation du styrolène, à partir de l'acétylène, peut donc être représentée par la formule rationnelle suivante :

$$C^{4}H^{2}[(C^{4}H^{2})^{3}].$$

Cette représentation est conforme aux expériences synthétiques développées dans le Mémoire précédent (p. 14; *voir* aussi ces *Annales*, 4e série, t. IX, p. 466).

4. Après le styrolène, le point d'ébullition s'élève rapidement jusque vers 210 degrés. J'ai recueilli séparément ce qui a passé entre 210 et 250 degrés. Le produit demeurant liquide, je l'ai placé dans un mélange réfrigérant, ce qui a déterminé la séparation d'un corps cristallisé; j'ai exprimé ce dernier corps, au moyen d'un papier buvard refroidi à l'avance et en maintenant la masse dans le mélange réfrigérant, puis je l'ai fait cristalliser dans l'alcool.

Le principe cristallisé que l'on obtient ainsi est de la *naphtaline*, $C^{20}H^{8}$: j'ai vérifié sa nature en étudiant d'abord les propriétés physiques du corps libre (cristallisation, point de fusion, solubilités, odeur, etc.); ensuite j'ai réalisé la formation de la nitronaphtaline; enfin j'ai examiné la combinaison que le carbure forme avec l'acide picrique dissous dans l'alcool.

La naphtaline dérive ici de 5 molécules d'acétylène, réunies avec séparation d'hydrogène :

$$\underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} = \underbrace{5C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} - H^{2}.$$

Il me paraît que le liquide dans lequel elle était d'abord dissoute est du *pentacétylène* ou *hydrure de naphtaline :*

$$\underbrace{C^{20}H^{10}}_{\text{Hydrure de naphtaline.}} = \underbrace{5C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}}.$$

Ce liquide offre en effet l'odeur, les propriétés et le degré de volatilité du véritable hydrure de naphtaline, carbure que j'ai obtenu synthétiquement en fixant de l'hydrogène sur la naphtaline, comme je le prouverai dans un autre Mémoire (1). L'hydrure de naphtaline existe aussi dans le goudron de houille. C'est un liquide volatil vers 200 degrés.

Dans la réaction qui nous occupe, l'hydrure de naphtaline doit être envisagé comme formé directement aux dépens de l'acétylène. Mais il est bientôt décomposé en partie par la chaleur, avec perte d'hydrogène, ce qui produit la naphtaline :

$$\underbrace{C^{20}H^{10}}_{\text{Hydrure de naphtaline.}} = \underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{H^{2}}_{\text{Hydrogène.}}.$$

L'hydrure de naphtaline libre éprouve en effet la décomposition écrite dans l'équation ci-dessus, lorsqu'il est soumis à l'influence prolongée d'une température voisine de la fusion du verre : or cette condition se trouve précisément réalisée dans la condensation de l'acétylène.

Je pense que la formation de la naphtaline et celle de son hydrure n'ont pas lieu d'un seul coup aux dépens de l'acétylène, mais qu'elles résultent d'une série de réactions successives : la benzine se produit d'abord, puis elle s'unit à l'acétylène pour former le styrolène ; enfin la naphtaline et son hydrure dérivent en dernier lieu de la réaction de l'acétylène sur le styrolène. En effet cette dernière réaction et la formation de la naphtaline qui en résulte ont été établies par expérience dans le Mémoire précédent (p. 22). On aurait donc :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{20}H^{10}}_{\text{Hydrure de naphtaline.}} = C^{4}H^{2}(C^{16}H^{8}).$$

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 788 (1867).

La formation de l'hydrure de naphtaline, à partir de l'acétylène, peut donc être représentée par la formule rationnelle suivante :

$$C^4H^2[C^4H^2(C^{12}H^6)] \quad \text{ou} \quad C^4H^2\{C^4H^2[(C^4H^2)^3]\}.$$

Mêmes relations pour la naphtaline :

$$\underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} - \underbrace{H^2}_{\text{Hydrogène.}} = \underbrace{C^{20}H^8}_{\text{Naphtaline.}} = C^4H^2(C^{16}H^6).$$

La formation de la naphtaline, à partir de l'acétylène, peut donc être représentée par la formule rationnelle suivante :

$$C^4H^2\{C^4[(C^4H^2)^3]\} \quad \text{ou plutôt} \quad C^4H^2[C^4H^2(C^{12}H^4)].$$

La naphtaline se forme également, mais en quantité beaucoup plus faible, lorsque l'acétylène pur est dirigé à travers un tube chauffé au rouge vif, circonstance dans laquelle l'acétylène se résout presque entièrement en charbon et hydrogène (1).

5. Entre 250 et 340 degrés passent divers liquides, qui possèdent au plus haut degré la fluorescence caractéristique des huiles pyrogénées de résine et des corps analogues. Ces liquides, refroidis fortement, n'ont pas fourni de cristaux. Je ne les ai pas étudiés autrement, faute de termes de comparaison ; mais il me paraît vraisemblable qu'ils renferment les polymères six et sept fois condensés, et notamment l'hydrure d'anthracène, $C^{28}H^{14}$, ou ditolyle de M. Fittig, dont une partie de ces liquides possède l'odeur et la volatilité.

6. Vers le point d'ébullition du mercure, distille en quantité notable un mélange de divers carbures, cristallisés en lamelles brillantes et imprégnées de liquide. La purification de ces carbures offre de grandes difficultés, en raison de leur faible proportion et de l'extrême analogie de leurs propriétés.

---

(1) Voir le Mémoire précédent, p. 22 et 23.

Cependant j'ai réussi à extraire du mélange l'*anthracène*, $C^{28}H^{10}$, que j'ai caractérisé par sa cristallisation, sa faible solubilité, son point de fusion, sa combinaison picrique, son odeur, etc. (1).

La formation de ce carbure se rattache probablement à celle d'un *heptacétylène* ou hydrure d'anthracène (ditolyle ?) dont il vient d'être question :

$$\underbrace{7\,C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{28}H^{14}}_{\text{Heptacétylène.}}$$

$$\underbrace{C^{28}H^{14}}_{\text{Heptacétylène.}} = \underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + \underbrace{2\,H^2}_{\text{Hydrogène.}}.$$

L'anthracène d'ailleurs, et probablement aussi l'heptacétylène qui semble lui donner naissance, ne dérivent pas directement de l'acétylène. Mais le premier carbure et sans doute aussi le dernier sont engendrés l'un et l'autre par une série de réactions successives, telles que la formation de la benzine ou triacétylène, puis son union avec l'acétylène, d'où résulte le styrolène,

$$\underbrace{3\,C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}},\quad \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}},$$

et enfin la réaction d'un nouvel équivalent de benzine sur le styrolène, d'où résulte, par addition, l'hydrure d'anthracène,

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}} = \underbrace{C^{28}H^{14}}_{\text{Hydrure d'anthracène.}},$$

c'est-à-dire

$$C^{16}H^8(C^{12}H^6),$$

(1) [illegible], 88 et 107 de ce volume des *Annales*.

et par élimination d'hydrogène, l'anthracène,

$$\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} - 2H^{2} = \underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}},$$

c'est-à-dire

$$C^{16}H^{6}(C^{12}H^{4}).$$

Je rappellerai en effet que la formation de l'anthracène, par la réaction directe de la benzine sur le styrolène, a été démontrée dans le précédent Mémoire (p. 27).

On peut résumer cette suite de réactions et la constitution des carbures qui en résultent par les formules rationnelles suivantes :

Hydrure d'anthracène.... $C^{4}H^{2}[(C^{4}H^{2})^{3}][(C^{4}H^{2})^{3}]$ ou $C^{4}H^{2}(C^{12}H^{6})(C^{12}H^{6})$.

Anthracène... $C^{4}H^{2}[C^{12}H^{4}(-)][(C^{12}H^{4}(-)]$.

Il resterait maintenant à parler des autres carbures cristallisés avec lesquels l'anthracène est mélangé, lorsqu'il prend naissance aux dépens de l'acétylène. J'avais cru d'abord reconnaître dans ce mélange l'existence du rétène, lequel représenterait alors un *ennéacétylène* :

$$C^{36}H^{18} = 9C^{4}H^{2}.$$

Depuis j'ai conçu des doutes sur cette identification, qui me paraît réclamer une étude nouvelle, faite sur de plus grandes quantités de matière.

7. Les carbures cristallisés précédents ne sont pas le terme extrême de la condensation de l'acétylène : après qu'ils ont passé, des produits goudronneux restent dans la cornue. Une partie distille encore, tandis qu'une autre partie se détruit avec formation de charbon ; mais je n'ai pas poursuivi l'étude de ces substances.

SUR LA THÉORIE DES CORPS POLYMÈRES ET SUR LA SÉRIE AROMATIQUE.

PAR M. BERTHELOT.

La formation des carbures pyrogénés reçoit une clarté singulière des faits qui précèdent et de ceux que j'ai déjà publiés sur la combinaison directe de l'acétylène avec les autres carbures (1). Le procédé par lequel s'opère l'accumulation progressive des molécules organiques pour former des dérivés complexes est ici mis en pleine évidence : c'est la condensation polymérique. Ces faits fournissent donc une démonstration immédiate de la théorie par laquelle j'ai interprété, il y a douze ans, la formation simultanée des carbures $C^{2n}H^{2n}$, tels que l'éthylène, C^4H^4, le propylène, C^6H^6, le butylène, C^8H^8, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, dans la distillation des formiates et des acétates. En effet, j'avais rapporté toutes ces formations à la condensation d'une première molécule C^2H^2, c'est-à-dire

$$C^2H^4 - H^2 = C^2H^2,$$

formée aux dépens du formène qui prend réellement naissance dans la distillation des sels précédents (2). Mais les nouvelles expériences sont bien plus concluantes au point de vue de la théorie. En effet, tandis que la distillation des acétates et des formiates réalise les condensations seulement sur le carbure C^2H^2 naissant; au contraire, la métamorphose de l'acétylène nous fournit l'exemple décisif d'un carbure non moins simple, mais qui peut être isolé et qui demeure capable de donner lieu à des condensations semblables, d'une manière directe et à l'état de liberté.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 465 (1866).
(2) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 342.

Rappelons ici les principes généraux de la théorie des corps polymères (1) : la benzine et les autres dérivés de l'acétylène vont fournir une application de cette théorie, en même temps qu'ils y introduiront certaines idées nouvelles qui me paraissent dignes de quelque attention.

En général, un corps polymère est formé par l'addition, c'est-à-dire par la combinaison pure et simple de 2, 3, etc., molécules du corps générateur; d'où il suit que les seuls corps, et spécialement les seuls carbures susceptibles de donner naissance à des polymères, sont les carbures incomplets. Je désigne sous ce nom les carbures susceptibles de s'unir par simple addition à l'hydrogène, au brome, aux hydracides, etc. : tels sont les carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, par exemple.

Au contraire, les carbures complets, tels que les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, c'est-à-dire les carbures qui ne se combinent pas par simple addition avec l'hydrogène, le chlore, les hydracides, etc., ne sauraient produire de polymères.

L'acétylène remplit la condition fondamentale que je viens d'énoncer. En effet, j'ai prouvé que l'acétylène peut être uni par voie d'addition avec l'hydrogène, le brome, les hydracides. Il peut fixer ainsi, soit un volume gazeux égal au sien, soit un volume double :

Acétylène.	1re série.	2e série.
$C^4H^2(-)(-)$	$C^4H^2(H^2)(-)$	$C^4H^2(H^2)(H^2)$,
	$C^4H^2(HI)(-)$.....	$C^4H^2(HI)(HI)$,
	$C^4H^2(H^2O^2)(-)$...	$C^4H^2(O^4)(O^4)$.

Dans cette dernière série, les composés formés offrent le caractère de corps saturés, c'est-à-dire incapables de s'unir désormais par addition avec les autres corps.

(1) *Voir* ma *Leçon sur l'isomérie*, professée devant la Société Chimique de Paris, p. 21; Hachette, 1866.

Non-seulement l'acétylène peut s'unir avec l'hydrogène, avec l'oxygène, avec les hydracides; mais aussi l'acétylène peut être combiné avec les autres carbures d'hydrogène.

J'ai établi cette vérité par la découverte de divers composés que l'acétylène forme avec les autres carbures, par exemple avec l'éthylène,

$$\underbrace{C^4H^2(C^4H^4)}_{\text{Éthylacétylène.}}$$

Ceci étant établi, un cas particulier de la nouvelle classe de combinaisons sera représenté par l'union de l'acétylène avec l'acétylène lui-même, c'est-à-dire par les polymères de l'acétylène. La benzine est le plus important de ces composés. En effet, la benzine ou triacétylène est obtenue par l'addition d'une première molécule d'acétylène avec deux autres molécules occupant le même volume gazeux, conformément à la relation qui caractérise les composés de la seconde série. La benzine est donc comparable à certains égards à l'hydrure d'éthylène :

Hydrure d'éthylène.......... $C^4H^2(H^2)(H^2)$,
Benzine.................... $C^4H^2(C^4H^2)(C^4H^2)$,

la première molécule génératrice étant également saturée dans ces deux composés : je reviendrai tout à l'heure sur cette comparaison qui me paraît d'une haute importance. Mais poursuivons d'abord les conséquences de la théorie précédente.

En vertu de la même théorie, une nouvelle molécule d'acétylène peut être combinée à son tour avec chacun des carbures complexes dont on vient de signaler la formation, et spécialement avec chacun des polymères de l'acétylène. Cette dernière combinaison engendre des polymères de plus en plus compliqués. Ainsi, par exemple, l'union de l'acétylène avec la benzine engendre le styrolène ou tétra-

cétylène :

$$\underbrace{C^4H^2(-)(-)}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^4H^2(C^{12}H^6)(-)}_{\text{Styrolène.}};$$

Styrolène : $C^4H^2(C^{12}H^6)(-)$.

De même l'acétylène uni au styrolène engendre l'hydrure de naphtaline ou pentacétylène :

$$\underbrace{C^4H^2(-)(-)}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}} = \underbrace{C^4H^2(C^{16}H^8)(-)}_{\text{Hydrure de naphtaline.}}.$$

Hydrure de naphtaline : $C^4H^2(C^{16}H^8)(-)$.

Il est évident qu'une molécule d'acétylène pouvant toujours être complétée par l'addition d'une ou de deux molécules de l'un quelconque de ses polymères, le nombre de ceux-ci est théoriquement illimité.

Les mêmes prévisions s'étendent aux composés formés par l'association de deux polymères. Tel est, par exemple, l'hydrure d'anthracène, ou heptacétylène, formé par l'association du tétracétylène (styrolène) et du triacétylène (benzine) :

$$\underbrace{C^{16}H^8(-)}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{16}H^8(C^{12}H^6)}_{\text{Hydrure d'anthracène.}};$$

Hydrure d'anthracène : $C^{16}H^8(C^{12}H^6)$.

Tel est encore le distyrolène ou octacétylène :

$$\underbrace{C^{16}H^8(-)}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{16}H^8}_{\text{Styrolène.}} = \underbrace{C^{16}H^8(C^{16}H^8)}_{\text{Distyrolène.}}.$$

Il est facile de voir que ces nouveaux polymères sont complexes et qu'il existe plusieurs polymères représentés par la même formule brute. Cependant ces polymères sont distincts, parce que leur constitution dépend de l'ordre relatif des combinaisons premières. Je reviendrai tout à l'heure sur ce point.

On remarquera que la théorie que je viens de développer

sur l'acétylène et sur ses polymères, $(C^4H^2)^n$, s'applique de point en point, comme je l'ai annoncé, à la formation théorique des carbures homologues, $(C^2H^2)^n$, envisagés comme produits par la combinaison successive d'un premier carbure générateur, C^2H^2, avec ses polymères. Toute la différence, c'est que le terme fondamental C^4H^2 existe et se condense à l'état de liberté; tandis que le terme fondamental C^2H^2 est inconnu à l'état libre et se condense seulement à l'état naissant. J'établirai bientôt, par d'autres expériences (1), que la même théorie des polymères est applicable aux polymères propres de l'éthylène (huile de vin) et à ceux de l'essence de térébenthine. Mais, en nous bornant aux résultats exposés aujourd'hui, les expériences que j'ai exécutées sur l'acétylène montrent comment la théorie des homologues trouve son explication dans les phénomènes synthétiques. La théorie des homologues, je le répète, doit être envisagée comme une conséquence particulière de la condensation polymérique et de la combinaison ultérieure des carbures polymères avec les autres corps, simples ou composés.

Les carbures polymères tendent, en effet, à reproduire les mêmes séries de composés et de dérivés. L'histoire des corps homologues en offre de nombreux exemples. Ainsi s'explique également, pour choisir un exemple pris en dehors des corps homologues, le parallélisme de la série benzénique, dérivée du triacétylène, avec la série styrolénique, dérivée du tétracétylène :

$C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3$, benzine.	$C^{16}H^8 = (C^4H^2)^4$, styrolène.
$C^{14}H^6O^4 = (C^{12}H^6)C^2O^4$, acide benzoïque.	$C^{18}H^8O^4 = (C^{16}H^8)C^2O^4$, acide cinnamique.
$C^{14}H^6O^2 = (C^{12}H^6)C^2O^2$, aldéhyde benzylique.	$C^{18}H^8O^2 = (C^{16}H^8)C^2O^2$, aldéhyde cinnamique.
$C^{14}H^8O^2 = C^{12}H^4(C^2H^4O^2)$, alcool benzylique.	$C^{18}H^{10}O^2 = C^{16}H^6(C^2H^4O^2)$, alcool cinnamique.
$C^{36}H^{30}O^2 = C^{12}H^4(C^{24}H^{26}O^2)$, alcool sycocérylique.	$C^{52}H^{44}O^2 = C^{16}H^6(C^{36}H^{38}O^2)$, cholestérine.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIV, p. 790, et *Journal de Pharmacie*, 5e série, t. VI, p. 28 (1867).

Ce parallélisme fait prévoir l'existence d'une multitude de dérivés styroléniques encore inconnus, et plus généralement celle des dérivés réguliers des diverses séries polyacétyliques.

Telles sont les conséquences les plus générales de la théorie des corps polymères, appliquée à l'étude de l'acétylène et des carbures qui en résultent. Nous allons maintenant entrer dans le détail. Sans discuter davantage la formation même des carbures, nous examinerons leur capacité de saturation et la production de leurs dérivés, afin de reconnaître jusqu'à quel point le parallélisme signalé ci-dessus se poursuit dans l'étude spéciale des dérivés formés par les polymères. Nous trouverons à cet égard des différences essentielles entre les carbures éthyléniques, $(C^2H^2)^n$, et les carbures polyacétyliques, $(C^4H^2)^n$.

Commençons par les carbures éthyléniques.

Nous les envisagerons comme formés par la condensation du carbure C^2H^2, inconnu jusqu'ici à l'état de liberté. Or ce carbure fondamental, C^2H^2, dérive du formène, C^2H^4, carbure complet, par élimination d'hydrogène, H^2,

$$C^2H^4 - H^2 = C^2H^2;$$

il doit donc être regardé comme un carbure incomplet du premier ordre, c'est-à-dire comme susceptible de s'unir à volumes gazeux égaux avec l'hydrogène, le chlore, les hydracides, les carbures d'hydrogène. Dans le cas spécial où il s'unit avec un carbure complet, tel que le formène, il donnera donc naissance à un nouveau carbure complet et saturé,

$$C^2H^2(-) + C^2H^4 = C^2H^2(C^2H^4) = C^4H^6.$$

Or ce carbure n'est autre que le méthyle ou hydrure d'éthylène, lequel représente en effet un carbure complet.

Au contraire, si le carbure C^2H^2 s'unit avec lui-même, la première molécule sera saturée, tandis que la seconde con-

servera son caractère incomplet :

$$C^2H^2(-) + C^2H^2(-) = C^2H^2(C^2H^2[-]) = C^4H^4(-).$$

L'éthylène est le corps qui résulte de cette condensation : l'éthylène sera donc un carbure incomplet du premier ordre, au même titre que son générateur.

En effet l'éthylène peut être combiné directement et par addition, soit avec son volume d'hydrogène et avec son volume d'hydracide, comme je l'ai observé, soit avec son volume de chlore, comme on le sait depuis longtemps.

Il est facile de voir que le propylène, envisagé comme formé par l'addition du carbure C^2H^2 avec l'éthylène,

$$C^2H^2(-) + C^4H^4(-) = C^2H^2(C^4H^4[-]) = C^6H^6(-),$$

sera également un carbure incomplet du premier ordre; tandis que l'hydrure de propylène, C^6H^8, représentera un carbure complet.

La même théorie s'étend à tous les carbures éthyléniques $C^{2n}H^{2n}$. Elle explique le parallélisme singulier, autant que rigoureux, qui existe entre les formules et les propriétés chimiques des nombreux dérivés formés par chacun de ces carbures. Bref, la théorie des corps homologues peut être déduite, jusque dans ses derniers détails, des principes généraux qui viennent d'être développés.

Essayons maintenant d'appliquer les mêmes principes, d'une manière absolue et sans aucune réserve, aux dérivés des carbures polyacétyliques, et nous tombons dans une suite de contradictions, qui montrent la nécessité de faire intervenir, à côté des principes précédents, certaines autres notions, si l'on veut interpréter complétement les phénomènes.

Soit l'acétylène : il représente un carbure incomplet du deuxième ordre

$$C^4H^2(-)(-),$$

car il exige, pour se compléter, la fixation de $2H^2$, $2HI$, etc.

Si l'on remplit les vides écrits dans sa formule par deux nouvelles molécules d'acétylène, on donne naissance à la benzine

$$C^4H^2(C^4H^2)(C^4H^2).$$

Or ce nouveau carbure peut être envisagé de deux manières. A un certain point de vue, il est comparable à l'hydrure d'éthylène, c'est-à-dire à un carbure complet, saturé,

$$C^4H^2(H^2)(H^2).$$

J'ai déjà signalé cette manière de voir, qui est la plus conforme aux propriétés générales de la benzine.

Mais elle ne s'accorde pas exactement avec les principes absolus posés tout à l'heure. D'après ces principes, en effet, la benzine devrait se comporter comme un carbure incomplet, car une seule molécule d'acétylène s'y trouve saturée. Il semblerait donc que les deux autres devraient conserver leur capacité de saturation, ce qui donnerait naissance à un carbure incomplet du quatrième ordre :

$$C^4H^2(C^4H^2[-][-])(C^4H^2[-][-]).$$

Cette prévision se vérifie dans certaines réactions. J'ai réussi, en effet, à fixer sur la benzine quatre fois son volume d'hydrogène, $4H^2$, de façon à la changer en un carbure complet et saturé, de la formule $C^{12}H^{14}$. La fixation de l'hydrogène sur la benzine a lieu sous l'influence de l'acide iodhydrique, à 275 degrés, comme je le montrerai prochainement (1). Mais elle représente une réaction exceptionnelle.

La fixation du chlore ou du brome représente un phénomène du même genre : cependant elle ne va pas aussi loin ; la benzine se bornera à fixer $3Cl^2$ et $3Br^2$. Enfin, les hydracides ne s'unissent pas à la benzine, du moins dans les conditions ordinaires. En un mot ce carbure ne donne pas

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 760 (1867).

lieu, en général, à ces combinaisons régulières et systématiques, qui se produisent si aisément dans la série éthylénique.

La benzine, je le répète, se comporte dans la plupart de ses réactions comme un carbure complet, saturé, comparable aux carbures forméniques. Pour expliquer cette circonstance, il suffit d'admettre que les trois molécules d'acétylène qui concourent à former la benzine y jouent un rôle différent, *l'une d'elles étant fondamentale et se subordonnant les deux autres :* la tendance de ces dernières à se saturer ne reparaît que dans des conditions exceptionnelles.

Il est facile d'imaginer des édifices symboliques qui expriment cette condition. Mais je ne veux pas entrer dans cet ordre de considérations, qui me paraît mêlé de trop d'arbitraire. Les notions positives que je développe en ce moment me semblent suffire à l'interprétation et à la prévision générale des phénomènes. Je répète encore une fois que, par ces notions, la benzine se trouve assimilée à l'hydrure d'éthylène :

Acétylène	$C^4H^2(-)(-)$,
Hydrure d'éthylène....	$C^4H^2(H^2)(H^2)$,
Benzine	$C^4H^2(C^4H^2)(C^4H^2) = C^{12}H^6$.

Du reste ces notions sont du même ordre que celles que j'ai déjà invoquées pour expliquer la formule de la poudre-coton et la limite de saturation qu'elle représente, en déduisant cette limite de la théorie des alcools polyatomiques (1). Elles n'expliquent pas seulement les propriétés de la benzine, mais elles permettent de prévoir celles de ses dérivés, et elles s'appliquent également aux autres polymères de l'acétylène. Enfin elles conduisent à prévoir les propriétés

(1) *Leçons sur les principes sucrés,* professées devant la Société Chimique, en 1862, p. 270.

du styrolène et celles de la naphtaline, ce qu'aucune théorie n'avait pu faire encore.

Parlons d'abord des dérivés de la benzine. Ces corps, toutes les fois qu'ils dérivent de la benzine, par une substitution gazeuse équivalente et opérée au moyen d'un composé complet, doivent jouer eux-mêmes le rôle de composés complets; mais ils ne conservent ce rôle que dans les mêmes limites que la benzine elle-même.

C'est ce que justifie l'histoire du phénol

$$C^{12}H^4(H^2O^2),$$

celle de l'aniline

$$C^{12}H^4(AzH^3),$$

celle de l'acide benzoïque

$$C^{12}H^4(C^2H^2O^4),$$

tous corps dérivés régulièrement de la benzine, formés en vertu d'une substitution gazeuse équivalente

$$C^{12}H^4(H^2),$$

et qui jouent à l'égard de la benzine le même rôle que l'alcool méthylique, la méthylammine, l'acide acétique jouent à l'égard du formène.

En général, ces dérivés ne s'unissent pas par addition avec le chlore ou l'hydrogène. Ils peuvent cependant être saturés d'hydrogène par la même méthode que la benzine (1).

Les mêmes relations expliquent les propriétés des homologues de la benzine. En effet le toluène

$$C^{12}H^4(C^2H^4)$$

dérive de la benzine

$$C^{12}H^4(H^2),$$

par la substitution d'un volume de formène, C^2H^4, à un volume égal d'hydrogène, H^2, c'est-à-dire en vertu de la

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 760 (1867).

même relation qui existe entre l'hydrure d'éthylène

$$C^2H^2(C^2H^4),$$

et le formène

$$C^2H^2(H^2).$$

Si la benzine joue le rôle d'un corps complet dans la plupart de ses réactions, le toluène devra remplir le même rôle. Et cette propriété devra subsister dans tout dérivé du toluène, formé par la substitution d'un corps complet à l'hydrogène, à volumes gazeux égaux.

Au contraire, le toluène devra cesser de jouer le rôle de composé complet et se saturer d'hydrogène, dans les mêmes conditions que la benzine : c'est ainsi que j'ai réussi à le changer en hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$.

Soit maintenant le xylène : ce carbure dérive du toluène par une substitution régulière :

Toluène................	$C^{14}H^6(H^2)$,
Xylène.................	$C^{14}H^6(C^2H^4)$.

Le xylène devra donc reproduire les allures du toluène et, par suite, celles de la benzine.

Enfin, les mêmes propriétés devront appartenir au cumolène, en tant que dérivé normal du xylène :

Xylène.................	$C^{16}H^8(H^2)$,
Cumolène..............	$C^{16}H^8(C^2H^4)$.

Cependant je ferai observer que les propriétés du cumolène commencent à s'écarter sensiblement de celles des homologues inférieurs, comme le prouvent la formation du cumolénure de potassium (1), l'action de l'acide sulfurique et divers autres faits.

Sans entrer dans plus de détails, on voit que la théorie de la série aromatique, c'est-à-dire la théorie de la benzine, de ses homologues et de leurs dérivés, est une conséquence

---

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 158.

de la théorie des corps polymères, convenablement interprétée : une seule hypothèse, déduite des faits observés sur la benzine, suffit pour expliquer et prévoir les propriétés de tous les autres composés.

Cette même hypothèse est également conforme aux propriétés des autres polymères de l'acétylène, tels que le styrolène, et à celles de la naphtaline, comme je vais l'établir.

Soit en effet le styrolène ou tétracétylène,

$$C^{16}H^{8} = (C^{4}H^{2})^{4}.$$

Ce carbure résulte, comme je l'ai établi, de l'union de l'acétylène avec la benzine, à volumes gazeux égaux. Sa constitution est donc la suivante :

Acétylène......... $C^{4}H^{2}(-)(-)$,
Styrolène......... $C^{4}H^{2}(C^{12}H^{6})(-) = C^{16}H^{8}(-)$.

En vertu du principe général énoncé plus haut (p. 72), la molécule d'acétylène qui engendre le styrolène est prépondérante. Or elle se trouve à moitié saturée par la benzine : le styrolène devra donc remplir le rôle d'un carbure incomplet du premier ordre, dans la plupart des réactions. De là l'analogie singulière qui existe entre ses propriétés et celles de l'éthylène, analogie qui a souvent fixé l'attention.

A ce titre notamment, le styrolène doit fixer son volume d'hydrogène

$$C^{16}H^{8}(H^{2}),$$

ce que j'ai en effet réalisé par l'action convenablement ménagée de l'acide iodhydrique (1).

Le styrolène doit également fixer son volume de chlore, de brome, d'iode,

$$C^{16}H^{8}(Cl^{2}) - C^{16}H^{8}(Br^{2}) - C^{16}H^{8}(I^{2});$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 787 (1867).

et il doit fixer son volume d'hydracide,

$$C^{16}H^{8}(HCl);$$

toutes conséquences conformes à l'expérience.

Enfin, toujours au même titre, le styrolène doit engendrer des polymères particuliers, tels que le suivant :

$$C^{16}H^{8}(C^{16}H^{8}),$$

ce qui se vérifie en effet par la production du métastyrolène (sous l'influence de la chaleur ou des métaux alcalins) et du distyrolène (sous l'influence de l'acide sulfurique).

On voit que les propriétés chimiques du styrolène sont conformes à la nouvelle théorie.

Cependant toutes les propositions que je viens d'énumérer sont relatives à un certain ordre de transformations et correspondent à une seule molécule d'acétylène, envisagée comme prépondérante. Mais si l'on pousse jusqu'au bout les réactions, et spécialement l'action hydrogénante, alors la capacité de saturation, demeurée latente, des trois autres molécules d'acétylène (lesquelles constituent la benzine) entre à son tour en jeu : on réalise ainsi la formation définitive de l'hydrure d'octylène : $C^{16}H^{18}$ (1). On peut aussi faire reparaître à l'état de liberté et sous la forme de corps saturé, c'est-à-dire d'hydrure d'éthylène, $C^{4}H^{6}$, la molécule d'acétylène qui forme le noyau fondamental du styrolène.

Passons au polymère suivant, le pentacétylène ou hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$. Ce carbure résulte de l'union d'une molécule d'acétylène avec une molécule de styrolène, à volumes gazeux égaux :

Acétylène	$C^{4}H^{2}(-)(-)$,
Hydrure de naphtaline..........	$C^{4}H^{2}(C^{16}H^{8})(-)$.

Si l'on admet que la molécule d'acétylène écrite dans

(1) ...es rendus, t. LXIV, p. 787 (1867).

cette formule est fondamentale et seule efficace, elle rendra latentes les propriétés du styrolène, ce qui est le principe général énoncé pour la benzine. Il résulte de là que l'hydrure de naphtaline devra jouer le rôle d'un carbure incomplet du premier ordre :

$$C^{20}H^{10}(-).$$

La naphtaline, qui dérive de ce carbure par déshydrogénation, doit donc remplir le rôle d'un carbure incomplet du deuxième ordre :

$$C^{20}H^{8}(-)(-).$$

Or cette déduction est tout à fait conforme à l'expérience. La naphtaline fixe en effet soit son propre volume de chlore, soit un volume double de ce même élément :

$$C^{20}H^{8}(Cl^{2})(-)\ldots C^{20}H^{8}(Cl^{2})(Cl^{2}),$$

propriété qui se retrouve dans la série régulière des dérivés naphtaliques.

La naphtaline fixe aussi un volume d'hydrogène égal au sien, et probablement aussi un volume double :

$$C^{20}H^{8}(H^{2})(-)\ldots C^{20}H^{8}(H^{2})(H^{2})$$

sous l'influence convenablement ménagée de l'acide iodhydrique, comme je l'établirai prochainement (1).

La capacité de saturation que la naphtaline manifeste dans la plupart des circonstances découle donc de sa constitution, en tant que ce carbure est formé au moyen de plusieurs molécules d'acétylène, dont l'une est fondamentale et se subordonne les autres.

Cependant celles-ci, sous une influence hydrogénante plus énergique, peuvent manifester aussi leurs affinités. Celles du styrolène, latent dans l'hydrure de naphtaline, entrent d'abord en jeu, et le styrolène se change, dans le

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788 (1867).

portera de préférence sur l'une ou l'autre des molécules primaires, incluses dans le carbure complexe. Mais je n'insiste pas, pour le moment, sur ce genre de prévisions.

Je préfère signaler, en terminant, les relations thermochimiques qui existent entre l'acétylène et ses polymères.

En effet, il est probable que la condensation de l'acétylène en polymères est accompagnée par un dégagement de chaleur, toute condensation polymérique étant une véritable combinaison (1). Ce dégagement doit être d'autant plus considérable, que le polymère a perdu en grande partie les propriétés des carbures incomplets, pour se rapprocher de celles des corps saturés (2). A la vérité, l'expérience directe ne peut guère être faite dans des conditions qui permettent de vérifier une telle conjecture. Mais cette dernière est conforme aux inductions que j'ai développées relativement à la formation thermochimique de l'acétylène et de la benzine (3) : le premier corps étant formé problablement, à partir des éléments, avec une absorption de 44000 calories environ, tandis que la formation de la benzine répondrait à un dégagement de chaleur à peu près nul. Il y aurait donc dégagement de 130000 calories environ, lors de la métamorphose de 3 équivalents d'acétylène en 1 équivalent de benzine.

Si l'acétylène est réellement formé avec absorption de chaleur, ce caractère explique fort bien l'aptitude exceptionnelle à entrer en réaction que le carbure présente et la plasticité extraordinaire de sa molécule. En effet l'acétylène, en raison de ce caractère, devra donner lieu à un

(1) Voir mes *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 350; 1865), et ma *Leçon sur l'isomérie*, p. 33.

(2) *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques*, p. 355, et *Leçon sur l'isomérie*, p. 123.

(3) *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques*, p. 386 et 388.

dégagement de chaleur, c'est-à-dire à un travail positif, en réagissant sur la plupart des autres substances, précisément comme le font en général les corps simples eux-mêmes. Voilà pourquoi l'acétylène joue le rôle de pivot fondamental dans la synthèse organique.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR LA SYNTHÈSE PYROGÉNÉE DU TOLUÈNE ET SUR LA FORMATION DES DIVERS PRINCIPES CONTENUS DANS LE GOUDRON DE HOUILLE;

Par M. BERTHELOT.

Le goudron de houille renferme une multitude de principes divers, tels que la benzine, le toluène, le xylène, le styrolène (1), le cumolène, la naphtaline, l'acénaphtène (2), l'anthracène, le chrysène, le phénol, l'aniline, etc., etc. Les mêmes carbures se retrouvent dans presque tous les produits organiques qui ont subi l'action prolongée d'une température rouge, circonstance qui fait supposer l'existence de quelque lien général entre la constitution de ces corps et les conditions de leur formation.

Rappelons d'abord ces dernières, avant d'exposer la suite de nos expériences synthétiques, destinées à rechercher le lien dont nous venons de signaler l'existence.

Deux conditions générales président au développement du goudron de houille, savoir : la *distillation sèche* de la houille, c'est-à-dire la décomposition d'une matière organique complexe, sous l'influence d'une température graduellement croissante jusqu'au rouge vif, et l'*action pro-*

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 196.
(2) *Voir* ce volume, p 226.

longée de la température rouge sur les produits formés d'abord pendant la distillation sèche. Suivant que l'une ou l'autre de ces conditions domine, les produits obtenus changent de nature et de proportion relative.

Dans la distillation industrielle de la houille, la seconde condition, c'est-à-dire l'influence de la température rouge, est d'ordinaire rendue prépondérante, parce qu'elle est plus favorable à la production d'une grande quantité de gaz de l'éclairage. Les principes du goudron de houille énumérés plus haut prennent donc surtout naissance dans cette condition. Or, cette condition rend l'interprétation des phénomènes plus facile, en les ramenant aux circonstances les plus simples. En effet, la houille est une matière trop compliquée, au point de vue chimique, pour que l'on puisse établir aujourd'hui une relation directe entre sa composition immédiate et les corps qui prennent naissance tout d'abord par la distillation sèche de cette matière. Au contraire, les corps qui prennent naissance sous l'influence prolongée de la température rouge, étant formés non-seulement aux dépens de la houille, mais aussi aux dépens d'une multitude d'autres substances organiques, doivent être engendrés par la transformation et par les actions réciproques d'un petit nombre de principes, produits ultimes de toute décomposition.

C'est en effet ce que j'ai réussi à établir pour tout un groupe des composés contenus dans le goudron de houille, à l'aide d'expériences synthétiques qui fixent en même temps la constitution véritable de ces divers composés. J'ai ainsi démontré que le styrolène, la naphtaline, l'acénaphtène, l'anthracène, le chrysène et quelques autres principes encore résultent des actions réciproques exercées directement entre la benzine et l'éthylène, et que ces deux carbures fondamentaux eux-mêmes dérivent l'un et l'autre, par des réactions directes, de l'acétylène.

La benzine peut être formée par la condensation poly-

mérique de l'acétylène (1), opérée sous la seule influence de la chaleur :

$$3\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}};$$

et l'éthylène peut être formé par l'union de l'hydrogène avec l'acétylène (2) :

$$\underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}}.$$

D'autre part, la benzine et l'éthylène, par leur action directe et réciproque, engendrent le styrolène (3) :

$$\underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Ethylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + H^2.$$

Le styrolène, à son tour, réagissant sur l'éthylène, produit la naphtaline (4) :

$$\underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])}_{\text{Naphtaline.}} + 2H^2;$$

et ce même styrolène, réagissant sur la benzine, produit l'anthracène (5) :

$$\underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^2[C^{12}H^4])}_{\text{Anthracène.}} + 2H^2.$$

Ainsi donc les expériences que je viens de rappeler ramènent la formation d'un certain nombre des carbures renfermés dans le goudron de houille à un principe général

(1) *Voir* le présent volume des *Annales*, p. 54.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 438.

(3) *Voir* le présent volume des *Annales*, p. 7.

(4) *Voir* le présent volume des *Annales*, p. 21.

(5) *Voir* le présent volume des *Annales*, p. 27.

d'une extrême simplicité, celui des actions réciproques et directes entre les corps organiques.

J'ai voulu pousser plus loin les applications de ce principe. En effet, le problème de la formation des composés contenus dans le goudron de houille n'est résolu par les expériences précédentes que pour un groupe de ces carbures. A côté de la benzine, du styrolène, de la naphtaline, de l'acénaphtène, de l'anthracène, etc., le goudron de houille et un grand nombre de produits pyrogénés renferment des carbures de plusieurs autres familles. Parmi les carbures les mieux connus jusqu'à présent on compte les homologues de la benzine, tels que le toluène, $C^{14}H^{8}$, le xylène, $C^{16}H^{10}$, le cumolène, $C^{18}H^{12}$. J'ai pensé que cette coexistence des termes successifs d'une famille entière de carbures ne saurait être fortuite ; elle doit être également la conséquence du principe général énoncé ci-dessus, c'est-à-dire de la réaction des carbures les plus simples, soit à l'état libre, soit à l'état naissant. C'est ainsi que la suite de mes recherches sur la formation des carbures d'hydrogène m'a conduit à rechercher les conditions théoriques de la production simultanée des carbures homologues de la benzine sous l'influence de la chaleur.

La première hypothèse qui se présente à l'esprit, c'est que ces divers carbures sont engendrés par la réaction successive du gaz des marais (formène) sur la benzine et sur les premiers produits qui en dérivent :

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(H^{2})}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{2}H^{4}}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4})}_{\text{Toluène.}} + H^{2}.$$

$$\underbrace{C^{14}H^{8}(H^{2})}_{\text{Toluène.}} + \underbrace{C^{2}H^{4}}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^{14}H^{6}(C^{2}H^{4})}_{\text{Xylène.}} + H^{2}.$$

$$\underbrace{C^{16}H^{8}(H^{2})}_{\text{Xylène.}} + \underbrace{C^{2}H^{4}}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^{16}H^{8}(C^{2}H^{4})}_{\text{Cumolène.}} + H^{2}.$$

A première vue, cette hypothèse paraît d'autant plus

vraisemblable que M. Fittig, comme on sait, a réalisé la formation du toluène en faisant agir le sodium sur un mélange de benzine bromée et d'éther méthyliodhydrique (formène iodé); la formation du xylène et celle du cumolène ont été obtenues d'une manière analogue.

Il s'agit donc d'effectuer la même réaction, dans les conditions des formations pyrogénées. Deux méthodes peuvent être tentées : l'une est fondée sur l'action directe des corps libres, l'autre sur l'action des corps naissants. Je vais indiquer successivement les expériences que j'ai faites dans ces deux directions.

En effet, guidé par les analogies précédemment signalées, j'ai d'abord essayé de faire réagir à la température rouge le formène libre sur la benzine libre. Mais mon attente a été trompée en partie. La réaction ne s'est développée qu'à une température voisine de la fusion de la porçelaine, c'est-à-dire excessive et incompatible avec l'existence du toluène. Aussi ai-je obtenu, au lieu du toluène, un carbure plus condensé, l'anthracène :

$$\underbrace{2C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{2C^{2}H^{4}}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + 5H^{2}.$$

J'ai exposé plus haut ladite expérience et les essais divers qui s'y rattachent (p. 30).

Cette réaction n'a donc pas fourni le résultat cherché. Elle est cependant conforme au sens général de mes prévisions, car l'anthracène peut être produit directement par l'action de la chaleur sur ce même toluène (1) :

$$2C^{14}H^{8} = C^{28}H^{10} + 3H^{2}.$$

A défaut du toluène, qui n'existe plus à la température de l'expérience relatée plus haut, on obtient donc les produits de sa décomposition. On pourrait encore concevoir

(1) *Voir* le présent volume des *Annales*, p. 129 et 131.

la réaction comme dérivant de l'union de la benzine avec l'acétylène, lequel résulte d'une décomposition préalable du formène. (*Voir* p. 31.)

Dans tous les cas, l'anthracène n'est pas engendré ici par une substitution simple et régulière : c'est un produit secondaire, et il ne prend pas naissance en proportion considérable.

Il résulte de ces faits que le formène libre se comporte à l'égard de la benzine tout autrement que l'éthylène libre. En effet, j'ai montré (p. 14) que ce dernier carbure se combine avec la benzine aisément et en vertu d'une substitution régulière, pour former d'abord du styrolène.

L'insuccès de mes premières tentatives m'a conduit à tenter la formation pyrogénée des homologues de la benzine par la réaction du formène naissant sur la benzine naissante : je me suis placé dans des conditions théoriques analogues à celles que l'on peut supposer réalisées lors de la formation de ces homologues dans le goudron de houille, c'est-à-dire que j'ai produit la benzine et le formène en même temps et par distillation sèche.

Pour obtenir ce résultat, la condition la plus simple que l'on puisse imaginer consiste à faire agir la chaleur sur un mélange d'acétate et de benzoate, le dernier sel fournissant de la benzine et le premier du formène.

En effet, en distillant un mélange intime de 2 parties d'acétate de soude sec et de 1 partie de benzoate de soude, j'ai obtenu une proportion assez notable de toluène et une petite quantité de carbures moins volatils, que je regarde comme les homologues supérieurs du toluène.

Pour constater l'existence du toluène, on rectifie le produit brut de la réaction, après l'avoir agité avec 8 ou 10 fois son volume d'une eau légèrement alcaline : on recueille séparément ce qui passe entre 80 et 200 degrés. (Avant 80 degrés, distille l'acétone; vers 80 degrés, la benzine; après 200 degrés, l'acétobenzone de M. Friedel et

divers autres corps.) On rectifie de nouveau, à l'aide de deux séries de distillations fractionnées, et en opérant de façon à isoler deux substances, savoir le liquide définitivement volatil entre 100 et 120 degrés et le liquide qui bout de 120 à 150 degrés.

On agite alors chacun de ces liquides avec son volume d'acide sulfurique monohydraté, et on abandonne le tout pendant deux jours, en secouant de temps en temps le flacon qui renferme le mélange. On décante ensuite les carbures inattaqués, on les rectifie une dernière fois et on obtient, d'une part, une proportion très-notable de toluène (vers 110 degrés), et d'autre part une proportion plus faible des carbures benzéniques, moins volatils, tels que le xylène.

Après avoir constaté les principales propriétés physiques et chimiques du toluène, et pour lever tout doute relativement à la nature de ce carbure, je l'ai oxydé au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, conformément à une méthode bien connue aujourd'hui (1). J'ai obtenu, en effet, une proportion correspondante d'acide benzoïque,

$$\underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}} + 3O^{2} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + H^{2}O^{2},$$

et j'ai caractérisé complétement cet acide, par l'examen de ses propriétés physiques et chimiques.

Le carbure benzénique, volatil à un degré plus élevé que le toluène, et dont les propriétés se confondent avec celles du xylène, a été également traité par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique : il a fourni un acide qui m'a paru identique avec l'acide téréphtalique, c'est-à-dire avec le produit normal de l'oxydation du xy-

(1) On emploie 1 partie de carbure en poids, 4 parties de bichromate 5,5 parties d'acide sulfurique monohydraté et étendu avec 6 parties (On prolonge l'action, à l'ébullition, pendant trois jours entiers.

lène,

$$\underbrace{C^{16}H^{10}}_{\text{Xylène.}} + 6O^2 = \underbrace{C^{16}H^6O^8}_{\text{Acide téréphtalique.}} + 2H^2O^2.$$

Toutefois, la proportion de ce dernier carbure était trop faible pour permettre une étude complète.

Les résultats relatifs au toluène sont d'autant plus décisifs que la benzine pure, traitée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, dans les mêmes conditions, résiste à peu près complétement et ne fournit point d'acide analogue à l'acide benzoïque ou à l'acide téréphtalique.

Ainsi la benzine et le formène naissant, dans les conditions de la distillation sèche, peuvent se combiner avec élimination d'hydrogène et donner naissance aux carbures homologues de la benzine,

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^{14}H^8}_{\text{Toluène.}} + H^2,$$

c'est-à-dire à l'une des séries les plus importantes parmi les corps contenus dans le goudron de houille.

Au contraire, le toluène et les homologues supérieurs de la benzine ne prennent point naissance, même en petite quantité, dans la réaction de l'éthylène sur la benzine. Ils ne se forment pas davantage dans la réaction de la benzine sur les carbures plus condensés de la série éthylénique et de la série forménique, tels que l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, par exemple. J'ai été conduit à tenter cette dernière réaction, ayant observé que l'hydrure d'amylène se détruit au rouge pour son propre compte (1), avec formation des homologues forméniques, $C^{2n}H^{2n}$, et éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, moins condensés que lui. Il y a en effet réaction entre l'hydrure d'amylène et la benzine, au rouge. Mai

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 413

cette réaction développe seulement du styrolène, de la naphtaline et, en somme, à peu près les mêmes produits qui dérivent de l'action réciproque entre la benzine et l'éthylène.

Ainsi donc, jusqu'à présent, je n'ai point réussi à former le toluène et ses homologues par des réactions directes, effectuées au rouge entre des carbures plus simples et pris à l'état de liberté. Cette circonstance me paraît bien propre à mettre en évidence le caractère déterminé des synthèses du styrolène et de la naphtaline que je rappelle en ce moment. Au contraire, c'est seulement dans les conditions de l'état naissant que peut être réalisée la synthèse pyrogénée du toluène, par la réunion des éléments de la benzine et du formène.

Quelque condition analogue concourt sans doute à la formation du toluène et de ses homologues dans la distillation de la houille : autrement dit, il existe dans la houille quelque principe immédiat capable de donner naissance à la benzine, s'il se décomposait isolément, tandis que la décomposition d'un autre principe immédiat donnerait naissance au formène. Mais les deux réactions, s'effectuant simultanément et pendant la distillation même, engendrent les carbures qui dérivent de l'union réciproque du formène et de la benzine, précisément comme il arrive dans la distillation d'un mélange d'acétate et de benzoate.

Pour compléter le tableau de ces synthèses, il suffira de rappeler encore une fois que la réaction directe de l'éthylène libre sur la benzine libre, à la température rouge, engendre le styrolène, la naphtaline, l'anthracène, etc., c'est-à-dire la plupart des autres carbures définis contenus dans le goudron de houille. Tout se réduit donc, en définitive, à trois carbures : l'éthylène, la benzine, le formène, libres ou naissants, et à leurs actions réciproques.

Tel est le principe général que j'ai annoncé en comr çant, et qui permet de prévoir et de réaliser la forn

lène, … contenues

$C^{16}H^{16}$ …

Xylène … les *réactions*

… erpréter la for-

Toutefois, la pro… dans le goudron
faible pour perm… actions dont la plu-

Les résultats … les circonstances
sifs que la benz… de ce qui se passe
mate de potasse … nécessaire de parler de
ditions, résist… concourent pour leur
d'acide anal… aux mêmes composés.
lique. … actions, il suf-

Ainsi l… de quelque prin-
tions de … capable de don-
éliminat… élevés de la série
homolo… ou le cumolène,
… blable carbure,
… engendre en effet
… suis assuré (1).
c'es… anthracène, le
les … condensa-
… parlant de
la … étudié les
q… : ils offrent
l… le goudron
… séries de

… relatifs à
… à former
… désignée
… ces phéno-

… des car-

bures libres, engendre le styrolène, la naphtaline, l'anthracène, et les dérivés condensés des carbures benzéniques;

2° La *synthèse pyrogénée indirecte,* par réaction des carbures naissants, engendre le toluène et ses homologues;

3° Enfin l'*analyse pyrogénée* engendre à la fois les carbures des deux séries, par la destruction de quelque carbure benzénique à équivalent élevé.

Pour compléter cet ensemble de faits et de considérations, il resterait à expliquer expérimentalement la formation du phénol et des autres produits oxygénés d'une part, et, d'autre part, celle de l'aniline, des alcalis et des autres corps azotés. Comme je me propose de revenir sur la formation du phénol, je me bornerai à indiquer ici que cette formation est manifeste, quoique très-peu abondante, lorsqu'on fait agir à la fois la vapeur d'eau et la benzine sur un alcali fixe. Au contraire, la formation du phénol n'a pas lieu en proportion appréciable par la réaction de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acide formique ou de l'acide acétique sur la benzine.

Je vais décrire dès à présent une expérience relative à la formation pyrogénée de l'aniline. D'après la formule de cet alcali, il est facile de voir que l'aniline doit pouvoir être engendrée par la réaction de la benzine sur l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^{12}H^4(H^2)}_{\text{Benzine.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{12}H^4(AzH^3)}_{\text{Aniline.}} + H^2.$$

En conséquence, j'ai fait passer un mélange de benzine et de gaz ammoniac, à travers un tube chauffé au rouge. Au rouge sombre, comme au rouge vif, il s'est produit en effet de l'aniline, mais en très-petite quantité; la benzine se décompose dans cette circonstance, à peu près comme lorsqu'elle est soumise isolément à l'action de la chaleur.

Pour isoler l'aniline formée dans ladite expérience, on agite les liquides condensés avec une solution étendue d'acide sulfurique; on filtre celle-ci; on y ajoute un excès de potasse et on agite le tout avec de l'éther. On filtre l'...

des principales familles de carbures d'hydrogène [illegible]
dans le goudron de houille.

Je viens d'exposer dans toute leur netteté les [illegible] *synthétiques* à l'aide desquelles on peut interpr[illegible]mation des nombreux carbures contenus dan[illegible] la [illegible] de houille, et j'ai fait intervenir des réactio[illegible] part se produisent sans aucun doute dans l[illegible] industrielles. Mais pour ne rien omettre d[illegible] sur [illegible] dans la réalité, il est également néce[illegible] exposer, certaines *réactions analytiques*, qui c[illegible] par [illegible] propre compte à donner naissance au[illegible] autres syn-[illegible]

Pour concevoir le caractère de ces d[illegible] fit d'admettre la destruction par la c[illegible] du toluène [illegible] cipe immédiat contenu dans la ho[illegible] la forma-[illegible] ner naissance à l'un des carbures [illegible] et hydro-benzénique, tel que le cymène [illegible] j'ai démontré [illegible] $C^{18}H^{12}$. La décomposition parti[illegible] benzine eux-[illegible] sous l'influence de la tempé[illegible] mais [illegible] ses homologues inférieurs, [illegible] plus haut, [illegible] Elle engendre également [illegible] desdits car-[illegible] chrysène, etc., par une [illegible] M. Har-[illegible] tions dont je signalerai p[illegible] celle [illegible] la destruction du tolu[illegible] produits de la destruc[illegible] colo-[illegible] la plus frappante ana[illegible] su-[illegible] de houille, et renf[illegible] carbures d'hydro[illegible] que la [illegible]

Tels sont les [illegible] distillation [illegible] l'analyse, le[illegible] homolo-[illegible]

duits par la condensation
du formène par éli-

définitive, produits par
urs molécules de formène
ce même formène :

$$C^2H^2(C^2H^2) - 2H^2,$$

ène. Éthylène.

$$\underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène}} = \underbrace{C^4H^2(C^2H^4)}_{\text{Propylène}} + H^2,$$

$$\underbrace{H^2)}_{\text{ylène}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène}} = \underbrace{C^6H^4(C^2H^4)}_{\text{Butylène}} + H^2,$$

$$\underbrace{H^6(H^2)}_{\text{Butylène}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène}} = \underbrace{C^8H^6(C^2H^4)}_{\text{Amylène}} + H^2.$$

partir de l'éthylène, la génération théorique des homologues supérieurs, au moyen de l'éthylène et du formène, est tout à fait comparable à la génération du toluène et de ses homologues, au moyen de la benzine et du formène (*voir* p. 84).

Or, il est facile de voir que la génération effective, par voie pyrogénée, des deux séries de carbures, est également la même, si l'on rapproche mes anciennes expériences et mes nouvelles expériences.

Dans les nouvelles expériences, la benzine naissante, dérivée d'un benzoate, réagit successivement sur plusieurs molécules du formène naissant, dérivé d'un acétate, et engendre le toluène et ses homologues.

Dans les anciennes expériences, le formène naissant, dérivé d'un acétate, réagit successivement sur plusieurs molécules de formène naissant, dérivé également d'un acétate : il engendre ainsi l'éthylène d'abord, puis ses homologues.

l'acétylène et les car-
ter en réac-
de la

ne

ons

pliqué,
mochimi-
mposés que
d'agir direc-
ne température
s formés avec un
partir des éléments
composés qui entrent
des corps formés avec
moins sans dégagement
en effet, quelques nombres,
ère catégorie.
nt d'eau, $H^2O^2 = 18$ grammes,
69000 calories.
l'acide carbonique, $C^2O^4 = 44$ gr.,
es (1).
az des marais, par les éléments, ré-
ent de 22000 calories pour 1 équiva-
rammes;
niaque, par les éléments, répond à un
à près égal, c'est-à-dire à 23000 calo-
valent, $AzH^3 = 17$ grammes.
les carbures qui réagissent et se combinent
des carbures formés avec un dégagement
à près nul, et même avec absorption de cha-

---

(1) Chimie et de Physique, 4e série, t. VI, p. 359 (1865).

Mais le mécanisme de la réaction apparaît plus clairement dans les nouvelles expériences que dans les anciennes, parce que dans celles-ci les deux carbures réagissants étaient identiques et tirés d'une seule et même source, savoir, un acétate; tandis que dans celles-là les deux carbures sont distincts et tirés de deux sources distinctes, savoir, un acétate et un benzoate. Aussi la théorie des synthèses pyrogénées tire-t-elle une lumière plus grande des nouvelles expériences.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR QUELQUES CONDITIONS THERMOCHIMIQUES QUI DÉTERMINENT LES RÉACTIONS PYROGÉNÉES;

Par M. BERTHELOT.

Un contraste singulier existe entre les réactions directes des divers carbures d'hydrogène, produites sous l'influence de la chaleur.

Tandis que certains carbures réagissent facilement entre eux à la température rouge, comme il arrive, par exemple, à l'éthylène s'unissant soit avec l'hydrogène, soit avec la benzine; ou bien encore à l'acétylène, réagissant sur la plupart des autres carbures; au contraire, d'autres carbures d'hydrogène, le formène, par exemple, ne réagissent sur la benzine et sur les autres composés hydrocarbonés qu'avec beaucoup de difficulté et à une température si haute, qu'elle est incompatible avec l'existence de la plupart des composés que l'on se propose d'obtenir. Cette résistance à entrer en réaction vis-à-vis de la benzine [illegible] partient également à d'autres corps, tels [illegible] arbonique et [illegible] l'amm[illegible] dit.

[illegible] proques, les corps [illegible] être partagés [illegible]

groupes. Les uns, tels que l'éthylène, l'acétylène et les carbures des mêmes séries, sont susceptibles d'entrer en réaction directe avec les autres carbures sous l'influence de la chaleur. Les autres, au contraire, tels que le formène et ses homologues, l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque, ne sont que peu ou point susceptibles d'exercer des réactions simples et directes.

Or, ce contraste dans les réactions peut être expliqué, parce qu'il se retrouve dans les conditions thermochimiques qui président à la formation des divers composés que je viens d'énumérer. Les corps qui refusent d'agir directement sur les carbures d'hydrogène, à une température relativement modérée, sont des composés formés avec un dégagement de chaleur considérable, à partir des éléments qui les constituent; tandis que les composés qui entrent facilement en réaction directe sont des corps formés avec absorption de chaleur, ou tout au moins sans dégagement sensible de chaleur. Rappelons, en effet, quelques nombres, en commençant par la première catégorie.

La formation d'un équivalent d'eau, $H^2O^2 = 18$ grammes, répond à un dégagement de 69000 calories.

Celle d'un équivalent d'acide carbonique, $C^2O^4 = 44$ gr., répond à 94000 calories (1).

La formation du gaz des marais, par les éléments, répond à un dégagement de 22000 calories pour 1 équivalent, $C^2H^4 = 16$ grammes;

Celle de l'ammoniaque, par les éléments, répond à un dégagement à peu près égal, c'est-à-dire à 23000 calories, pour 1 équivalent, $AzH^3 = 17$ grammes.

Au contraire, les carbures qui réagissent et se combinent facilement sont des carbures formés avec un dégagement de chaleur à peu près nul, et même avec absorption de chaleur.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 359 (1865).

plication d'un principe ou d'une loi physique dans des conditions déterminées.

Je crois nécessaire d'abord de rappeler aussi brièvement que possible les résultats principaux de mes Mémoires précédents.

J'ai montré, par des expériences très-faciles à répéter et qui n'exigent qu'un galvanomètre de 24 ou 30 000 tours, et deux petits verres auxquels sont fixés deux coussins en laine ou en papier imbibés de la solution de sulfate de zinc et communiquant par une couche d'amalgame de zinc aux extrémités du galvanomètre; j'ai montré, dis-je, que tout corps ayant une structure capillaire et imbibé d'un liquide conducteur, une fois qu'il a été traversé par un courant électrique, est devenu dans tous ses points un électromoteur secondaire. On fait l'expérience en posant ce corps, réduit en forme de prisme ou de cylindre, ou sur deux fils de platine parfaitement dépolarisés avec la chaleur, ou mieux sur deux petits coussins en laine ou en papier, imbibés ou d'une solution de sel marin ou d'une solution de sulfate de zinc; avec ce dernier liquide, que j'emploie aujourd'hui le plus souvent, on est sûr de ne pas introduire dans les expériences de liquides différents. Je fais passer, à travers ces deux coussins et le corps que je soumets à l'expérience, le courant d'une pile de huit à dix petits éléments, et j'ai dans le circuit un galvanomètre pour être sûr du passage et de l'intensité du courant. L'expérience a été faite sur des couches de carton, d'argile, de laine imbibés d'eau; sur des tiges végétales, sur des tranches de pommes de terre, de betteraves, de courges, de tissu musculaire et sur les nerfs de différents animaux. Dans tous les cas sans exception, le corps qui a été traversé par le courant, posé ensuite sur un support de gutta-percha et porté sur les coussins du galvanomètre, donne lieu à un courant électrique dont la direction est toujours en sens contraire de celle de la pile. Évidemment ce courant est dû aux réac-

tions chimiques qui ont lieu entre les produits de l'électrolysation après que le courant a cessé de passer, réactions qui se produisent, tantôt directement à travers le corps électrolysé, tantôt entre les produits de l'électrolysation recueillis sur les extrémités du corps assujetti au courant et le liquide des coussins du galvanomètre (1).

Il est facile de reproduire ces résultats en mouillant, d'acide nitrique d'un côté, et d'une solution de potasse de l'autre, les extrémités d'un quelconque des corps que j'ai nommés, et en le portant ainsi préparé sur les coussins du galvanomètre ou sur deux fils de platine réunis, au lieu des coussins, aux extrémités du galvanomètre.

L'objet principal de mes expériences a toujours été d'étudier le pouvoir électromoteur secondaire développé dans les nerfs, et cela non-seulement en vue des applications de l'électro-physiologie, mais aussi parce que le fait qui m'a frappé dès le commencement a été que le nerf produisait ce phénomène avec une intensité et une persistance beaucoup plus grandes que tous les autres corps que j'ai nommés. En effet, il suffit de dire que, tandis qu'avec les corps les mieux doués des polarités secondaires on n'a, toutes les autres conditions étant égales, qu'une déviation de 25 ou 30 degrés au plus à mon galvanomètre, déviation qui cesse après quelques minutes; avec le nerf sciatique d'un poulet, d'un lapin, d'une brebis, le courant secondaire pousse l'aiguille à 90 degrés et persiste à la tenir déviée de 15 à 20 degrés, même après plusieurs heures. Le nerf pris sur un animal mort depuis vingt-quatre heures et sur un animal

(1) L'analyse de ces courants et leur interprétation dans ces différents cas exigeraient encore de nouvelles recherches : il y aurait surtout à voir comment les courants secondaires développés dans des corps soumis au passage du courant électrique et posés sur des couches humides ont la même direction lorsqu'ils sont portés au galvanomètre tantôt sur deux fils de platine, tantôt sur les coussins. Mais ces recherches m'auraient éloigné, sans grand profit, de l'étude que j'ai voulu faire des courants secondaires des nerfs et de leurs applications.

tué avec le curare, le nerf qui a été dans un mélange frigorifique à — 10 ou — 12 degrés centigrades, qui a été dans l'eau chauffée à + 25 ou + 30 degrés centigrades, le nerf intègre et pris sur l'animal vivant, le nerf pris sur un animal tué avec les décharges d'un appareil d'induction, le nerf coupé et réuni ensuite par le contact, acquièrent dans tous ces cas le pouvoir électromoteur secondaire dans tous leurs points, et cela, en ne faisant passer le courant que pendant une fraction très-petite de seconde. J'ai décrit dans mes Mémoires les légères différences trouvées en agissant dans les circonstances que j'ai nommées. Il n'y a qu'une manière d'enlever au nerf cette propriété : c'est de détruire sa structure ou par la compression, ou par la chaleur de l'eau bouillante. Pour détruire les polarités secondaires, il est également nécessaire de recourir à la chaleur ou à l'immersion dans l'eau chaude, ou à la compression.

On peut. s'assurer facilement qu'un nerf posé sur les deux coussins et traversé par le courant se comporte comme un fil de platine ou d'un autre métal sujet à la polarisation. On sait que si on place au-dessous du fil de platine, sur le coussin qui communique au pôle positif de la pile, un morceau de papier rouge de tournesol, et sur l'autre coussin communiquant avec le pôle négatif un morceau du même papier bleu, on voit apparaître, après le passage du courant, une tache bleue au-dessous du fil métallique du côté du pôle positif, et une tache rouge à l'autre extrémité ou vers le pôle négatif. J'ai mis tous mes soins à faire et à varier cette expérience avec des nerfs. Pour cela les fils de la pile ne plongent pas directement dans le liquide, qui est de l'eau fortement salée, mais ils sont introduits dans deux tubes de verre remplis de sable et plongés dans ce liquide; je prends ces précautions pour empêcher que les produits électro-chimiques développés sur les électrodes ne se répandent dans le liquide et sur les coussins : il faut aussi, pour que le

nerf continue longtemps à conduire le courant sans se dessécher, opérer sous une cloche et dans l'air saturé d'humidité. Pour que le résultat soit net, il faut prolonger l'expérience pendant deux ou trois heures. On trouve alors que la moitié du nerf, et surtout l'extrémité par laquelle entre le courant, donne une réaction alcaline bien marquée, et cela même dans l'intérieur du nerf; l'autre moitié, celle tournée vers le pôle négatif, donne une réaction acide plus faible.

J'ai constamment vérifié que le pouvoir électromoteur secondaire est beaucoup plus fort dans les points du nerf rapprochés du pôle positif que dans ceux qui sont rapprochés du pôle négatif.

On peut montrer facilement cette expérience dans un cours en faisant usage de la méthode différentielle bien connue. Pour cela, on prépare sur un poulet ou sur un lapin l'expérience qu'on fait souvent en électro-physiologie pour montrer que le passage du courant *inverse* donne lieu à des contractions très-violentes lorsqu'on ouvre le circuit, tandis que l'autre nerf, qu'on appelle *direct*, perd bientôt l'excitabilité et cesse d'éveiller les contractions, soit en ouvrant, soit en fermant le circuit. Quand on a fait passer par cette préparation, à travers les nerfs d'un poulet ou d'un lapin, un courant électrique de huit ou dix éléments de Daniell pendant vingt-cinq ou trente minutes et même davantage, en conservant l'air humide autour des nerfs, on coupe rapidement les deux nerfs cruraux et on les place, l'un à la suite de l'autre, sur une lame de gutta-percha en renversant la position d'un de ces nerfs relativement à la position qu'il avait pendant le passage du courant. On porte enfin les extrémités de ce double nerf en contact des coussins du galvanomètre; *on obtient constamment un très-fort courant différentiel dans le sens du nerf inverse.*

Ces résultats sont certainement de nature à intervenir dans l'explication des phénomènes qui s'éveillent à l'ou-

verture du circuit dans le nerf et dans le membre inverse, et qui ont été si longuement étudiés par Ritter, Marianini et par moi-même plus tard.

En effet, il est certain, et c'est là l'expérience même des polarités secondaires des nerfs, qu'au moment où l'on ouvre le circuit ces courants secondaires commencent à circuler, et ont une intensité qui est, jusqu'à un certain point, proportionnelle au temps que le courant a continué à passer et aux différences des pouvoirs électromoteurs secondaires développés dans les différents points du nerf. Il n'y a qu'à porter rapidement le nerf d'une grenouille galvanoscopique au contact des nerfs qui ont été électrolysés, et surtout du nerf inverse, pour voir à l'instant des contractions éveillées dans cette grenouille par les courants secondaires *directs*, qui circulent immédiatement après que le circuit a été ouvert. De là l'explication ou la déduction de l'action des courants secondaires sur les nerfs et des phénomènes qui se produisent dans les nerfs électrolysés à l'ouverture du circuit.

Nous sommes aujourd'hui en mesure d'ajouter de nouvelles considérations à ce propos. Dans les livres de galvanisme, et surtout dans celui de M. de Humboldt, il est dit que les alcalis augmentent l'excitabilité des nerfs et que les acides l'affaiblissent. Voici des expériences bien nettes à cet égard. J'ai préparé et versé dans deux assiettes, d'un côté une solution très-diluée de potasse qui ramenait à peine au bleu le papier rouge, et de l'autre une solution également diluée d'acide chlorhydrique, et j'ai placé les nerfs de huit à dix grenouilles galvanoscopiques, préparés à peu près au même moment, dans ces deux liquides. L'expérience que je vais décrire a été faite après avoir prolongé cette immersion depuis trente secondes jusqu'à deux ou trois minutes. Je retire les grenouilles, je lave les nerfs dans de l'eau distillée, je les essuie avec du papier, et je les place ensuite sur une lame de verre en faisant toucher deux

assiettes. Alors, je porte une
...t avec les nerfs. Dans un grand
...iences, j'ai vu constamment les con-
...dans les grenouilles dont les nerfs
...n alcaline, et ces contractions être les
...s plus fortes; dans les autres grenouilles,
...ient été dans la solution acide, les con-
...retardées, et souvent elles ont manqué ou
...s faibles.

...avons vu, le nerf *inverse*, les nerfs électro-
points où le courant pénètre, montrent au
...if la présence de l'alcali qui est un produit de
...ation, et par conséquent ces nerfs acquièrent
...s ces points un pouvoir plus grand d'excitabilité.
...donc aussi tenir compte de cette propriété pour
...oir le phénomène découvert par M. Pflugger de l'ex-
...bilité d'un nerf exaltée dans les points rapprochés de
...lectrode négatif où l'alcali se dégage, et de la moindre
...xcitabilité du nerf auprès du pôle positif où les acides se
développent.

Je m'arrête ici, ne voulant pas aller au delà des conclusions et des applications rigoureuses : dans une seconde et très-prochaine communication je ferai connaître des expériences également rigoureuses et qui expliquent la véritable nature d'un phénomène très-connu en électro-physiologie, c'est-à-dire de la production d'un courant électrique dans un nerf au delà des points électrolysés et dans la direction du courant électrolysant.

En achevant cet extrait, je ne puis m'empêcher de faire remarquer combien nos connaissances sur les phénomènes électro-physiologiques doivent gagner en étendue et en clarté à l'aide du principe du pouvoir électromoteur secondaire des nerfs et de ses effets électriques et chimiques. Nous savons que la présence des alcalis dans l'organisme favorise les actes chimiques de la nutrition; par conséquent,

ce n'est pas trop s'abandonner à des vues hypothétiques que d'imaginer que les ramifications nerveuses recouvertes d'une couche alcaline à la suite de l'électrolysation sont ainsi, comme l'expérience le prouve, dans des conditions plus favorables pour exciter la respiration et la contraction musculaire, que ne le sont les ramifications nerveuses chargées d'acide.

SUR LE POUVOIR ÉLECTROMOTEUR SECONDAIRE DES NERFS ET SES APPLICATIONS A LA PHYSIOLOGIE;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

DEUXIÈME EXTRAIT.

C'est principalement du phénomène découvert par M. du Bois-Reymond, et qu'il a appelé *électrotone*, que je vais m'occuper dans la deuxième partie de ce Mémoire. En faisant voir, dans les premières expériences sur les polarités secondaires des nerfs, qu'on obtient aussi des courants dus à ces polarités, en dehors des électrodes, et qui sont dans le même sens du courant de la pile, je ne pouvais m'empêcher de faire voir que les phénomènes de l'électrotone pouvaient bien rentrer dans les effets de ces polarités. Je crois aujourd'hui avoir mis ce point en évidence.

Je rappelle ici, comme je l'ai dit dans mes Mémoires précédents, que l'électrotone n'exige pas, pour se produire, que le nerf soit encore excitable et doué du pouvoir électromoteur. Il est en effet facile de s'assurer que les nerfs des oiseaux et des mammifères donnent des effets plus forts et plus persistants d'électrotone que les nerfs de grenouille; qu'un nerf d'un animal tué par le curare, ou par de fortes décharges électriques, ou mort depuis longtemps, présente aussi l'électrotone. Comme pour les polarités secondaires,

l'électrotone manque lorsque le nerf a été altéré dans sa structure par une forte compression ou par l'action de la chaleur. De même que pour les polarités secondaires, on peut s'assurer facilement que, parmi les corps poreux humides organisés ou inorganisés, le nerf est celui qui jouit au plus haut degré de la propriété de développer l'électrotone. On peut même dire que, à part des traces bien manifestes de ces mêmes effets, obtenues avec la moelle épinière, avec des tranches de matière cérébrale, avec la vessie urinaire, avec des ovaires de grenouille, l'électrotone appartient presque exclusivement aux tissus nerveux.

Quand on dispose, dans le circuit où l'on fait naître l'électrotone, un commutateur qui permet de fermer d'une manière prompte et tout à fait sûre, tantôt le circuit de la pile, tantôt celui du galvanomètre, et qu'on voit, en opérant convenablement, naître et persister ce phénomène après que le circuit de la pile est ouvert, on ne peut plus se refuser à admettre que l'électrotone et les courants secondaires en dehors des électrodes sont des phénomènes de même nature.

J'ai fait un grand nombre de ces expériences, et toujours avec les mêmes résultats, en opérant sur les nerfs sciatiques de poulet, de lapin, de brebis, et avec une pile de huit à dix éléments de Grove. Il est à peine nécessaire de faire remarquer qu'en prolongeant ces expériences pendant une demi-heure et davantage, il faut tenir au-dessous du nerf une éponge imbibée d'eau légèrement chaude, ou maintenir d'une manière quelconque l'air saturé d'humidité autour du nerf. En prolongeant l'expérience de l'électrotone dans de telles conditions, on voit l'aiguille du galvanomètre s'arrêter à une déviation à peu près fixe ; c'est alors qu'en ouvrant le circuit on ne voit plus l'aiguille descendre immédiatement à zéro. Au contraire, la déviation persiste, ou bien elle ne diminue que très-lentement, et on ne réussit pas à l'intervertir brusquement en changeant la direction du courant

de la pile, comme il arrive dans les premiers moments de l'électrotone. Pour y réussir, il faut auparavant laver plusieurs fois le nerf dans de l'eau et l'essuyer.

Je rappellerai encore une autre analogie remarquable entre les polarités secondaires et l'électrotone. J'ai prouvé qu'en prolongeant le passage du courant voltaïque dans un nerf, les courants secondaires qu'on obtient en dehors des électrodes finissent par avoir la même direction que le courant secondaire formé entre les électrodes, c'est-à-dire par être tous en sens contraire de celui de la pile : on sait aussi que ce renversement des courants secondaires se montre d'abord dans les points les plus rapprochés de l'électrode positif. C'est ce même phénomène qu'on obtient sur un gros nerf de brebis ou de chien, en opérant avec un courant assez fort et en prolongeant l'expérience assez longtemps. La déviation due au courant de l'électrotone, malgré le passage du courant, diminue très-lentement et finit par avoir lieu dans le cadran opposé. Ici encore, les phénomènes de l'électrotone rentrent dans ceux des polarités secondaires en dehors des électrodes.

Quelle est donc la particularité de structure du nerf qui peut rendre compte de la propriété qu'il possède presque exclusivement de donner lieu à la polarisation et à l'électrotone?

Dans ma dernière communication à l'Académie sur ce sujet, j'ai montré qu'un fil de platine très-mince, d'un tiers de millimètre de diamètre environ, recouvert d'une double couche de fil de lin ou de coton imbibée d'eau de source ou légèrement salée, est un conducteur propre à acquérir les polarités secondaires avec une grande intensité. J'ai fait dernièrement un grand nombre d'expériences sur des conducteurs ainsi préparés, et j'ai aujourd'hui la conviction qu'une véritable analogie physique existe entre ces conducteurs et les nerfs dont le *cylinder axis* représente le fil métallique, et que l'électrolysation se fait d'une ma-

nière semblable dans le nerf et dans les conducteurs formés comme je l'ai dit.

D'abord il est très-facile de prouver qu'en substituant au fil central de platine un fil de zinc parfaitement amalgamé, enveloppé aussi d'une couche de fil de lin ou de coton imbibée de la solution de sulfate de zinc, *ce fil ne jouit, à aucun degré, du pouvoir électromoteur secondaire,* et que, tandis que le conducteur formé avec le fil de platine reproduit avec une si grande intensité les polarités secondaires et l'électrotone des nerfs, cela n'a pas lieu également avec un fil de zinc.

Je tiens à rapporter ici une seule expérience qui me paraît décisive à cet égard. J'ai pris un fil de platine de 1 mètre de longueur et d'un demi-millimètre de diamètre, et je l'ai enveloppé, comme je l'ai déjà dit, d'une couche de fil de lin ou de coton imbibée d'une solution de sulfate de zinc. J'ai disposé avec ce fil l'expérience de l'électrotone, en employant, pour les électrodes de la pile et pour ceux du galvanomètre, deux coussins imbibés de la même solution de sulfate de zinc. Les deux coussins ou électrodes de la pile étaient à la distance de 25 à 30 millimètres entre eux et touchaient à une des extrémités du fil de platine; à l'autre extrémité, c'est-à-dire à peu près à 800 millimètres de la pile, étaient placés les deux coussins du galvanomètre. Au moment où le circuit de la pile, qui était de huit à dix petits éléments, était fermé, l'aiguille commençait à dévier par un courant d'électrotone et allait se fixer à 50 ou 60 degrés. En s'approchant avec la pile des coussins du galvanomètre, ou *vice versâ*, la déviation devenait beaucoup plus forte. Si le circuit était ouvert, immédiatement l'aiguille retournait au zéro. En renversant alors la direction du mouvement de la pile, le courant de l'électrotone se produisait aussi dans le même sens que celui de la pile, et avec la même intensité que dans l'expérience précédente.

En prolongeant le passage du courant voltaïque, on

observe une différence notable suivant que l'électrotone se produit du côté du pôle positif ou du côté du pôle négatif de la pile : dans le premier cas, en prolongeant le passage du courant voltaïque, le courant de l'électrotone persiste après qu'on a ouvert le circuit voltaïque, tandis que dans le second cas, c'est-à-dire du côté de l'électrode négatif, on observe constamment, en ouvrant le circuit, que le courant d'électrotone cesse, et l'aiguille va rapidement se fixer dans le cadran opposé.

A part ces particularités, dont l'explication sera donnée lorsqu'on aura appris la distribution inégale des produits de l'électrolysation en dehors des électrodes, je m'empresse de donner les résultats obtenus avec un fil de zinc. Ce fil, bien amalgamé, recouvert de la couche de fil de coton ou de lin imbibée de sulfate de zinc, est disposé pour l'expérience de l'électrotone exactement comme on l'a dit pour le fil de platine. Le résultat est qu'*on n'obtient aucune trace de courant d'électrotone avec le fil de zinc*, même en laissant une très-petite distance, comme pour le nerf, entre les coussins du galvanomètre et les coussins de la pile. Il est donc évident que, là où les polarités secondaires manquent, le phénomène de l'électrotone manque aussi, et que, pour obtenir ce phénomène avec une grande intensité, il faut disposer un conducteur de manière que les polarités secondaires s'y développent facilement et sur une grande surface.

Il m'est impossible de rapporter ici toutes les expériences que j'ai effectuées pour vérifier et varier ces conclusions; je me bornerai à en décrire les principales.

Pour obtenir l'électrotone et les polarités secondaires, il suffit d'employer un fil de platine n'ayant que 3 centièmes de millimètre de diamètre, et de recouvrir ce fil d'une couche de fil de coton ou de lin, ou d'un vernis de gomme, ou de dextrine qu'on imbibe de la solution du sulfate de zinc. Au lieu de fil de platine, j'ai employé avec le même

résultat une tige très-mince de coke ou de graphite, introduite dans un intestin de grenouille, ou placée entre deux couches très-minces de carton, de courge, de pomme de terre. Dans tous ces cas on obtient, et d'une manière bien plus marquée qu'avec le nerf, le courant de l'électrotone et les polarités secondaires, comme je les ai trouvés dans le nerf entre les électrodes et en dehors des électrodes. Il n'est pas sans intérêt d'ajouter qu'on peut facilement s'assurer du rôle que joue le conducteur axial dans ces expériences : je commence par déterminer le courant secondaire qu'on obtient avec une couche de carton imbibé d'eau salée, qui est un des corps dont la polarité est très-faible et souvent incertaine. Si, avant de porter le carton qui a été électrolysé aux coussins du galvanomètre, on pose sur lui le fil de platine bien dépolarisé, on verra que le courant secondaire du carton n'est pas sensiblement modifié. Ce résultat ne doit pas étonner, si l'on réfléchit à la résistance très-grande de tout le reste du circuit, relativement au fil de platine qu'on a superposé au carton. Si ce fil de platine est placé sur le carton avant le passage du courant, on obtient immédiatement un courant secondaire inverse, qui fait dévier l'aiguille de tout le cadran. Et la même chose a lieu pour les courants secondaires en dehors des électrodes.

Il suffit donc d'avoir dans l'axe d'un conducteur humide un cylindre beaucoup plus mince et meilleur conducteur, sur lequel les polarités secondaires puissent se produire, pour obtenir immédiatement les propriétés de l'électrotone et des courants secondaires, dans des corps qui ne les auraient pas données auparavant.

On obtient des preuves irrécusables de la théorie de ces phénomènes en cherchant avec des papiers réactifs les traces des produits électrolytiques. Je décrirai à ce propos une seule expérience. Je prends un fil de platine, préparé comme je l'ai dit avec la couche de coton ou de lin imbibée d'eau salée. Pour détruire les traces d'électrolysation dans

le fil ainsi préparé, on le maintient pendant un certain temps dans de l'eau bouillante. Je pose ce fil, long de 1 mètre, sur une lame de verre, et je le fais toucher vers le milieu à deux fils de platine, qui sont les électrodes de la pile fixés à la distance de 30 à 40 millimètres entre eux. Je coupe des rubans très-étroits de papier tournesol, bleu et rouge, et je les pose sur le fil de platine, ou mieux au-dessous, entre la lame de verre et le fil. Je place deux grosses gouttes d'eau salée au contact des extrémités du fil, pour que celui-ci reste toujours légèrement mouillé. Je mets en dehors de l'électrode positif le papier rouge, et en dehors de l'électrode négatif le papier bleu. Entre les deux électrodes et immédiatement au contact du fil, je mets du papier bleu du côté du pôle positif, et, au contact du pôle négatif, du papier rouge; entre ces deux papiers, je place encore une couche rouge vers le pôle positif et une couche bleue vers le pôle négatif. Je ferme le circuit de la pile qui est de huit à dix éléments de Daniell; après deux ou trois minutes de passage, les colorations sont déjà parfaitement marquées; après quinze ou vingt minutes, ces colorations ont parcouru tout le fil, c'est-à-dire 30 ou 40 centimètres en dehors de chaque électrode. Immédiatement dans les points touchés par les électrodes on voit des traces d'alcali d'un côté, d'acide et d'ozone de l'autre; mais à une distance un peu plus grande de ces points, c'est-à-dire en dehors et entre les électrodes, ce sont des traces de coloration allant en diminuant de largeur, d'alcali du côté du pôle positif et d'acide vers le pôle négatif. Ces traces ne sont pas égales autour des deux pôles, et les différences offertes par cette distribution expliquent probablement les différences des courants secondaires et des courants d'électrotone que nous avons signalées.

Je ne crois pas nécessaire d'insister sur ces phénomènes pour les expliquer, comme on peut facilement le faire rappelant les célèbres expériences de MM. Becquerel,

... en recourant aux actions chimi-
... développent, après la cessation du
... les produits de l'électrolysation et

... extraits :
... secondaires et l'électrotone sont des phé-
... me nature ;
... jouit à un haut degré de la propriété des po-
... aires et de l'électrotone, parce que, suivant
... abilités, il a une structure qui le rend propre
... ppement des polarités secondaires, comme c'est
... fil de platine enveloppé d'une couche humide ;
... augmentation d'excitabilité du nerf *inverse*, et les
... ions tétaniques qui s'éveillent dans ce membre à
... ture du circuit, dépendent, suivant toutes les ana-
... des courants secondaires qui parcourent le nerf dans
... ment dans les conditions favorables pour exciter les
... ractions, et de l'influence exercée sur les propriétés
... ysiologiques des nerfs et sur les actions chimiques du
muscle par les produits de l'électrolysation recueillis sur les dernières ramifications nerveuses.

J'espère pouvoir bientôt communiquer à l'Académie d'autres recherches que j'ai déjà entreprises en poursuivant dans cette voie nouvelle l'étude de l'électro-physiologie.

SUR LA BENZOÏNE ET SES DÉRIVÉS (1);

PAR M. N. ZININ.

Dans ces derniers temps je me suis livré à de nouvelles études sur le benzoïne et le benzyle, et je suis arrivé à quelques résultats qui me paraissent intéressants.

---

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 64.

J'ai démontré qu'un atome d'hydrogène dans la benzoïne est aisément remplacé par les groupes des acides organiques; des corps, tels que l'acétobenzoïne, se forment dans l'action des chloranhydrides sur la benzoïne. Ces benzoïnes copulées se laissent facilement nitrer, et on peut supposer avec beaucoup de probabilité que la substitution de NO^2 à l'hydrogène s'effectue dans le groupement benzoïne et non pas dans celui de l'acide; tout au moins le produit de l'action du chloronitrobenzoyl sur la benzoïne diffère par ses propriétés des produits nitrés qui se forment dans l'action de l'acide nitrique sur la benzoylobenzoïne. Je ne suis pas encore parvenu à remplacer l'hydrogène dans la benzoïne par un groupe alcoolique; en essayant entre autres l'action de l'iodure d'éthyle sur une dissolution de la benzoïne dans le pétrole bouillant à 172 degrés centigrades, à laquelle j'ajoutais du sodium, j'ai vu que la plus grande partie de la benzoïne dissoute se précipitait de la dissolution après l'addition du sodium, que l'hydrogène ne se dégageait pas et que le résultat final de la réaction était un corps résineux.

Le benzyle se dépose sans altération de sa dissolution dans un chloranhydride bouillant.

La réaction du pentachlorure de phosphore sur le benzyle est très-nette : tout le benzyle se trouve transformé en un corps qui n'est autre chose que le produit de la substitution de 2 atomes de chlore à 1 atome d'oxygène. Ce corps, le chlorobenzyle, est intéressant par le dédoublement qu'il éprouve sous l'action de la potasse caustique :

$$\underbrace{C^{14}H^{10}OCl^2}_{\text{Chlorobenzyle.}} + 2KHO = 2KCl + \left\{ \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^7H^6O}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} \right\}.$$

La réaction du $PhCl^5$ sur la benzoïne n'est pas aussi simple; le chlorobenzyle formé est toujours mélangé avec une grande quantité d'un produit liquide et résineux.

benzyle est trans-
nt aisément la ben-
hydrique agissant sur
lui enlèvent 1 atome
oïne le produit formé dans
se forme dans la réaction du
sur le benzyle; mais cette der-
être aussi nette que la première.
que les mêmes agents réducteurs,
l'acide chlorhydrique, agissant sur
que ou sur l'essence d'amandes amères,
orps qui, d'après sa composition et ses pro-
être nommé hydrobenzoïne (sa formule est
l'action des agents oxydants le convertit facile-
benzoïne. La transformation de l'aldéhyde ben-
n benzoïne, qui s'effectue dans cette réaction, me
offrir un intérêt particulier. Je suis parvenu à ob-
ir l'hydrobenzoïne en chauffant la benzoïne à l'abri du
ontact de l'air atmosphérique, dans un tube scellé à la
lampe, avec une dissolution alcoolique de potasse caustique. Il se forme ici avec l'hydrobenzoïne de l'acide benzylique mêlé avec plus ou moins d'acide benzoïque selon l'énergie de la réaction, ainsi qu'une petite quantité d'autres produits encore peu déterminés.

La désoxybenzoïne peut être mise en ébullition avec une dissolution concentrée de potasse caustique sans s'altérer; mais lorsqu'on la soumet à l'action prolongée de cet agent, même à la température ordinaire, elle donne des produits dont l'étude n'est pas encore terminée. L'action de l'acide azotique sur ce corps est digne d'être remarquée : la désoxybenzoïne se dédouble dans ce cas en deux produits : l'un est un acide nitrobenzoïque qui déjà, par sa solubilité dans l'eau, se distingue beaucoup de l'acide nitrobenzoïque normal; l'autre est un mononitrobenzyle [sa composition est exprimée par la formule $C^{14}(H^{9}NO^{2})O^{2}$]; la réaction est

nette, cependant comme produit accessoire il se forme toujours un peu de benzyle.

Jusqu'à présent, on n'a pas obtenu de produits nitrés bien déterminés par la réaction de l'acide azotique sur la benzoïne ; selon la concentration de l'acide et l'énergie de la réaction, la benzoïne se transformait ou en benzyle ou en un corps résineux. En faisant réagir sur la benzoïne un acide azotique très-concentré, d'un poids spécifique égal à 1,5, je suis parvenu à obtenir des produits bien déterminés. L'expérience doit être exécutée de la manière suivante : on prend environ 10 grammes de benzoïne, on les jette dans 30 à 35 grammes d'acide bien refroidi, et aussitôt que la benzoïne est dissoute et qu'une vapeur rouge commence à se dégager, on verse la solution dans de l'eau froide. Le produit traité par l'éther et l'alcool peut être séparé en deux corps nitrés : l'un est résineux, très-soluble dans les deux dissolvants mentionnés ; l'autre, qui est au contraire peu soluble, n'est autre chose que le mononitrobenzyle dont nous avons déjà parlé. Remarquons bien que, par l'action de l'acide azotique concentré sur le benzyle, on obtient deux produits nitrés qui sont différents du précédent ; celui-ci est intéressant par le dédoublement qu'il éprouve sous l'action de la potasse caustique :

$$C^{14}(H^9NO^2)O^2 + HHO = C^7H^4NHO^2 + C^7H^5HO^3.$$

Les deux corps formés dans cette réaction sont : le premier un acide oxybenzoïque ; le second un acide azobenzoïque, insoluble dans l'eau et dans l'alcool ; son sel de potassium est presque insoluble dans l'alcool ; l'acide nitrique concentré le transforme en acide mononitrosobenzoïque, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

En chauffant de 130 à 160 degrés centigrades la benzoïne avec de l'acide chlorhydrique concentré, dans un tube fermé, j'ai obtenu un corps peu soluble (sa formule est $C^{28}H^{20}O$) ; il paraît être formé par un doublement du

groupement benzoïne. Ce corps, que je nomme *lépidène*, à cause de la forme de ses cristaux qui se présentent en écailles nacrées, est très-stable; il distille sans altération; la potasse caustique fondue ne paraît pas agir sur lui, pourtant il se comporte tout autrement en contact avec les agents oxydants : par une action ménagée de l'acide azotique, il est transformé, même à froid et sans se dissoudre, en un corps qui prend la forme d'aiguilles ternes, dont la composition est exprimée par la formule $C^{28} H^{20} O^2$; c'est un oxylépidène; les agents réducteurs le transforment sur-le-champ en lépidène. Il est beaucoup moins stable que ce dernier; fondu et un peu surchauffé, il est déjà altéré et transformé en d'autres composés; la potasse caustique, en dissolution alcoolique, le décompose aisément. Le brome donne avec le lépidène un produit de substitution dont la composition est exprimée par la formule $C^{28} H^{18} Br^2 O$; ce corps se laisse oxyder presque aussi facilement que le lépidène.

Le poids de la benzoïne soumis à l'action de l'acide chlorhydrique égale le poids des produits formés dans la réaction : en même temps que le lépidène, il se produit ici du benzyle et une matière huileuse qui n'est pas encore étudiée. Dans cette réaction, la formation du benzyle, corps relativement plus oxygéné que la benzoïne, permet déjà de comprendre celle du lépidène, corps moins oxygéné.

Les faits nouveaux que je viens de faire connaître, quoique insuffisants encore pour déterminer la nature des radicaux qui concourent à la formation de la benzoïne et de ses dérivés et la nature de leur liaison dans ces corps, conformément aux théories admises actuellement dans la chimie des composés carboniques, me paraissent néanmoins démontrer jusqu'à l'évidence que le groupement de la benzoïne ou du benzyle, dérivé du benzoyl par un doublement, se dédouble dans certaines réactions en donnant lieu à la formation des produits dont les groupements rentrent pour

la plupart dans la série benzoyl, et que le groupement même de la benzoïne possède encore la propriété de se doubler.

Qu'il me soit permis d'ajouter ici quelques mots sur l'action du chlore humide et de l'acide sulfurique fumant sur l'essence d'amandes amères; le corps qui se forme dans ces réactions n'a pas été obtenu, jusqu'à présent, dans un état de pureté suffisant pour qu'on en ait pu déterminer exactement la nature : on l'a nommé le benzoate de l'hydrure de benzoyl. En reprenant l'étude de ce corps, j'ai fait réagir l'acide chlorhydrique concentré sur l'essence d'amandes amères, et j'ai obtenu le corps précédent en grande quantité et à l'état de pureté parfaite; l'identité de ce corps avec le composé qui se produit dans l'action du chlore et de l'acide sulfurique sur l'essence d'amandes amères a été constatée par des expériences réitérées. Ce corps est neutre aux papiers réactifs, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans une solution de potasse caustique; les acides le précipitent de cette solution sans altération, même après une ébullition assez prolongée; mais sous l'action des acides, il est bientôt altéré, surtout à chaud, et converti en un corps huileux.

Je demande à l'Académie la permission de ne décrire les propriétés de ces derniers corps, ainsi que des produits de décomposition de la désoxybenzoïne et de quelques autres composés de la même série, que dans une prochaine communication que j'aurai l'honneur de lui faire.

SUR LA PRÉPARATION ET QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE PYROGALLIQUE;

PAR MM. VICTOR DE LUYNES ET G. ESPERANDIEU.

L'acide pyrogallique, étudié d'abord par Berzélius et Braconnot, a été, en 1834, l'objet de remarquables re-

en décrivant ses
me temps les lois

ul, Regnault, Liebig,
rcuses et utiles applica-
ratoires pour l'analyse de
développement des épreuves
ge qu'on en fait dans la tein-
t suffisamment la place impor-
les produits chimiques.
ses propriétés et de sa constitution,
st également digne de tout l'intérêt du
vons entrepris ces recherches pour dé-
ble nature chimique; bien que notre tra-
encore terminé, nous croyons que les pre-
ats que nous avons obtenus méritent d'être

mier point qui a attiré notre attention est la pré-
de l'acide pyrogallique. D'après M. Pelouze, l'acide
ue chauffé au bain d'huile, vers 210 degrés, dans une
ue, se dédouble complétement en acide carbonique et
acide pyrogallique :

$$C^{14}H^{6}O^{10} = 2CO^{2} + C^{12}H^{6}O^{6}.$$

Il ne reste rien dans la cornue, ou du moins un résidu à peine pondérable. Cette expérience peut se répéter facilement dans un cours en projetant, comme M. Pelouze l'a indiqué, des cristaux d'acide pyrogallique sur du mercure chauffé à 210 degrés. La matière disparaît et le mercure ne laisse apercevoir aucune trace de décomposition.

D'après l'équation précédente, 100 parties d'acide gallique sec doivent donner 74,1 d'acide pyrogallique. Or les procédés actuellement en usage ne donnent guère en acide pyrogallique que 25 pour 100 du poids de l'acide gallique employé. On est donc loin du rendement théorique.

M. Dumas a souvent insisté dans ses leçons sur la nécessité qu'il y avait de peser les corps sur lesquels on opère, de peser ensuite les produits de la réaction, afin de se rendre compte des écarts qui existent entre l'expérience et la théorie.

Or le dédoublement de l'acide gallique en acide pyrogallique et en acide carbonique n'est pas douteux; par conséquent sa préparation actuelle doit être défectueuse.

Cependant cette préparation a attiré l'attention de chimistes éminents. En 1843, M. Stenhouse indiqua le moyen généralement adopté de sublimer l'acide dans des cônes en carton; en 1847, M. Liebig a obtenu un rendement de 31 à 32 pour 100 en mélangeant l'acide avec le double de son poids de pierre ponce, en introduisant le tout dans une cornue chauffée au bain d'huile, et en opérant la sublimation dans un courant d'acide carbonique.

Si la pratique conduit à des résultats aussi éloignés de ceux qu'indique la théorie, cela tient à ce que des substances telles que l'acide pyrogallique, l'orcine et tous les composés analogues, bien que volatiles sans décomposition à certaines températures, se décomposent à ces mêmes températures lorsqu'elles y sont exposées pendant un temps trop long. Ce qui rend ces distillations impossibles sous la pression ordinaire est donc une affaire de temps et, par suite, de masse; à plus forte raison la destruction de la matière est-elle plus complète lorsque la distillation doit être précédée d'une décomposition chimique, comme cela a lieu pendant la préparation de l'acide pyrogallique.

Guidés par ces considérations, nous avons cherché d'abord à dédoubler complétement l'acide gallique en acide pyrogallique et en acide carbonique, en le soumettant à l'action des bases et de l'eau en vase clos, comme l'un de nous l'avait fait pour la préparation de l'orcine. La réaction se produit bien, mais les manipulations nécessaires pour éliminer la base sont trop compliquées. Nous avons constaté

...ure de 200 degrés l'acide pyrogal-
...la chaux et que l'acide carbonique
... chassé. Nous avons eu alors recours
... les résultats ont dépassé nos espérances.
... dans une chaudière en bronze pouvant être
...mée de l'acide gallique avec deux ou trois fois
... d'eau. On élève la température de 200 à 210 de-
...on la maintient pendant une demi-heure environ et
... laisse refroidir. L'opération dure en tout une heure et
demie ou deux heures. On ouvre la chaudière, qui renferme une solution à peine colorée d'acide pyrogallique, on fait bouillir avec un peu de noir animal, on filtre et on évapore à feu nu, de manière à chasser l'eau. Par le refroidissement, l'acide pyrogallique se solidifie sous la forme d'une masse dure et cristallisée, légèrement ambrée et quelquefois rose. Pour l'avoir tout à fait blanc, il suffit de le distiller dans le vide. Le rendement est égal au rendement théorique, quelquefois un peu plus fort, à cause d'une petite quantité d'eau que retient l'acide pyrogallique.

La chaudière dont nous nous servons a la forme d'une marmite de Papin, et nous employons comme joints des disques de carton pour maintenir l'adhérence du couvercle à la chaudière. Nous avons été étonnés, dans nos premiers essais, de ne pas retrouver l'acide carbonique qui passe à travers les joints, tandis que la vapeur d'eau est retenue; de sorte qu'après le refroidissement la pression à l'intérieur de la chaudière est assez faible pour que le mercure s'élève à 60 centimètres dans un tube mis en communication avec elle. Nous avons constaté d'ailleurs le dégagement d'acide carbonique en enfermant dans la chaudière des tubes pleins d'eau de chaux ou de baryte qui se transformaient en carbonate.

La distillation de l'acide pyrogallique dans le vide à 2 ou 3 centimètres se fait avec une grande rapidité et presque instantanément. M. Dumas avait d'ailleurs souvent appelé

l'attention des chimistes sur la nécessité de distiller les substances organiques à de basses températures en opérant dans le vide. La nouvelle machine pneumatique de M. Deleuil nous paraît devoir être appliquée utilement dans ces circonstances.

M. Bayard, qui, sur les indications de M. Regnault, a essayé le premier l'emploi de l'acide pyrogallique, et M. Bertall, ont bien voulu comparer l'acide brut préparé par notre procédé à l'acide sublimé dont on se sert généralement. L'épreuve ci-jointe, faite dans leur atelier au moyen de notre acide brut, prouve que ce dernier ne le cède en rien à l'acide sublimé.

On sait que l'acide pyrogallique peut se combiner avec les bases. Les pyrogallates sont peu connus. Le pyrogallate d'ammoniaque a été obtenu sous forme de résidu salin, en faisant réagir à l'état de solution l'acide pyrogallique sur un léger excès de carbonate d'ammoniaque, et en évaporant le résidu dans le vide. Nous avons préparé ce sel à l'état cristallisé en dissolvant l'acide pyrogallique dans l'éther et en saturant la liqueur par l'ammoniaque gazeuse. Il se dépose un sel blanc, très-nettement cristallisé, qui est une combinaison définie d'acide pyrogallique et d'ammoniaque. L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

I.	0,500 de matière ont donné	0,059	d'ammoniaque.
II.	0,472	»	0,056	»
III.	0,300	»	0,036	»

Ce qui donne :

	I.	II.	III.	
Ammoniaque.....	11,80	11,80	12,00	pour 100.
La formule $C^{12}H^6O^6AzH^3$ exige.....			11,88	»

On sait que la solution d'acide pyrogallique donne naissance, quand on la verse dans l'eau de chaux, à une magnifique coloration violette, qui disparaît quelques instants après sa formation. Nous avons observé que la même coloration se produit, avec une intensité et un éclat remar-

quables, lorsqu'on brise les fragments encore humides de pyrogallate de chaux obtenus en décomposant en vase clos l'acide pyrogallique par la chaux.

L'ammoniaque ne produit pas la même coloration avec l'acide pyrogallique, qui, mis en contact avec sa solution, donne immédiatement une matière brune; mais l'éthylamine colore l'acide pyrogallique de la même manière que la chaux.

Lorsqu'on verse une solution aqueuse concentrée et légèrement acide de sulfate de quinine dans une solution concentrée d'acide pyrogallique dans l'eau, il se forme un dépôt abondant, cristallin et jaunâtre qui renferme les éléments du sulfate de quinine et de l'acide pyrogallique. Voulant obtenir ce composé à l'état de pureté, nous avons mélangé des dissolutions filtrées avec soin, et nous avons été surpris de voir la liqueur conserver sa limpidité. Dans ce cas, il ne se produit aucun précipité, mais il suffit de projeter dans le liquide un petit cristal de sulfate de quinine pour qu'il se prenne immédiatement en masse. La formation de ce composé, à part le phénomène de sursaturation qu'il offre, présente un certain intérêt. En effet, l'un de nous a fait voir que l'orcine agit de la même manière vis-à-vis du sulfate de quinine; d'après M. G. Malin, la résorcine se comporte de même vis-à-vis de ce sel. Cette propriété de réagir sur le sulfate de quinine semble donc devoir être commune aux corps désignés sous le nom de *phénols*.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES HOMOLOGUES DE LA BENZINE;

PAR M. BERTHELOT.

Ayant entrepris l'étude de la formation des carbures d'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, par condensations ou par actions réciproques, j'ai dû me préoccuper d'abord de l'action que cette même chaleur exerce sur chaque carbure envisagé isolément. En effet, il est évident que, pour tenter la formation d'un composé, il faut connaître les circonstances capables de le détruire. Une telle connaissance est d'autant plus nécessaire que la formation du composé peut souvent être effectuée dans ces circonstances elles-mêmes, en modifiant les proportions relatives des corps et la durée des réactions, comme je l'ai montré pour l'acétylène et pour diverses autres substances.

Les conditions de la formation d'un corps composé sont presque toujours très-voisines des conditions de sa décomposition commençante : relation générale sur laquelle j'ai souvent appelé l'attention (1).

En vertu de la même relation, le moment où les corps commencent à se décomposer est parfois celui où ils réagissent le plus facilement sur les autres corps mis en leur présence, et contractent de nouvelles combinaisons. De là l'intérêt qui s'attache à l'étude des conditions de la décomposition des corps.

Par suite de ces idées et de ces recherches expérimen-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 73 (1853) : Formation des alcalis éthyliques au moyen de l'alcool et du chlorhydrate d'ammoniaque. *Voir* surtout ces *Annales*, 3e série, t. XLIII, p. 394 (1855), Synthèse de l'alcool au moyen de l'acide sulfurique et du gaz oléfiant, etc., etc.

tales, j'ai été conduit à examiner l'action de la chaleur rouge sur un grand nombre de carbures d'hydrogène.

J'ai déjà exposé mes travaux relatifs :

1° A la décomposition du formène (1) et de ses homologues (2), $C^{2n}H^{2n+2}$ (*voir* aussi p. 147);

2° A celle de l'éthylène (3) et de ses homologues (4), $C^{2n}H^{2n}$ (*voir* aussi p. 149).

3° J'ai également publié dans ce Recueil mes recherches sur la décomposition de la benzine (5), $C^{12}H^{6}$.

Je me propose aujourd'hui de parler des homologues de ce dernier carbure, c'est-à-dire du toluène, $C^{14}H^{8}$, du xylène, $C^{16}H^{10}$, et du cumolène, $C^{18}H^{12}$.

I. *Toluène*, $C^{14}H^{8}$.

Le toluène est le plus simple des homologues de la benzine : il est fourni aujourd'hui au commerce par M. Coupier, en grande quantité et dans un état de pureté presque absolue. Ce fabricant distingué a bien voulu faire préparer une dizaine de litres de toluène à mon intention, avec des soins tout particuliers : j'ai vérifié la pureté singulière de la substance, non-seulement par la fixité de son point d'ébullition, mais aussi par l'absence absolue de benzine mélangée, absence que j'ai constatée en isolant la partie la plus volatile (un centième environ), à l'aide de deux séries de distillations fractionnées, puis en transformant cette partie en composé nitré d'abord, en alcali ensuite. Cet alcali, traité par le chlorure de chaux, n'a pas fourni le plus léger indice de la coloration violette caractéristique de l'aniline. Le toluène employé était donc exempt de benzine, circonstance importante pour le succès des expériences que je vais décrire.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 451 (1866).
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 435, 443, 444 et 453.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 412, 431 et 452.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 443, 444 et 453.
(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 453 (1866).

J'ai fait passer à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge vif, au moyen d'un feu de charbon, la vapeur de 500 à 600 grammes de toluène. Le tube était long de 35 centimètres et la vapeur se dégageait avec une vitesse correspondante à la vaporisation d'un gramme de matière environ par minute.

On condensait les produits dans une allonge, suivie d'un récipient refroidi, et on recueillait de temps en temps les gaz dégagés.

Le liquide condensé, d'aspect goudronneux, a été introduit dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre, et j'ai procédé à la distillation. Je crois devoir décrire cette dernière avec détails, pour indiquer la marche que j'ai coutume de suivre dans ce genre d'opérations.

1. *Première série de rectifications.*

Dans une première rectification, j'ai séparé, par ébullition :

1° Un liquide volatil jusque vers 105 degrés;

2° Un liquide volatil de 105 à 120 degrés;

3° Un liquide volatil de 120 à 160 degrés;

4° Un liquide volatil de 160 à 210 degrés;

5° Un liquide volatil de 210 à 260 degrés;

6° Un produit volatil de 260 à 310 degrés, mélange de cristaux et de liquide : ce dernier était très-prédominant;

7° Un produit volatil de 310 à 360 degrés, mélange de cristaux et de liquide;

8° Une matière demi-molle, qui passe d'abord au-dessus de 360 degrés;

9° Ensuite viennent des carbures cireux, analogues au benzérythrène (1), mais d'un rouge plus foncé : ils distillent jusque vers le rouge sombre.

10° Il reste dans la cornue une masse boursouflée,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 458 (1866).

demi-fondue et demi-charbonneuse, qui n'offre pas la liquidité régulière et la fusion franche du bitumène (1), dérivé final de la benzine que j'ai décrit ailleurs.

Tels sont les produits fournis par une première rectification. Je les ai soumis à une seconde série de distillations. C'est seulement dans cette seconde série que les produits définis commencent à manifester leurs caractères véritables, leur point d'ébullition, etc. En effet, dans la première série de distillations, la complexité du mélange dissimulait presque complétement les propriétés individuelles de chacun des composants. Cette circonstance est d'ailleurs commune à toutes les rectifications de ce genre : il faut deux séries, souvent même trois séries de distillations, pour faire apparaître les propriétés véritables des principes définis.

Voici les résultats de la seconde série des rectifications appliquées aux produits pyrogénés du toluène.

2. *Seconde série de rectifications.*

1° *Benzine.* — Le premier produit de la première série (recueilli jusqu'à 105 degrés) a distillé cette fois, en majeure partie, entre 80 et 87 degrés. Il est resté dans la cornue un peu de liquide, qu'on a réuni au deuxième produit de la première série. Le produit volatil entre 80 et 87 degrés, soumis à une troisième rectification, distille presque entièrement vers 80 degrés.

C'est de la *benzine*, comme je l'ai vérifié par l'étude de ses divers caractères (2) et spécialement en examinant l'action du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide sulfurique, enfin celle de l'acide nitrique, suivie de la transformation de la nitrobenzine en aniline, etc.

La proportion de la benzine, dans les produits pyrogénés

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 459.
(2) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 162.

du toluène, peut être évaluée à 12 pour 100 environ dans mon expérience.

2°-3°-4° *Toluène.* — Le second produit de la première série (105-120 degrés) commence à bouillir vers 87 degrés. Il fournit d'abord un peu de benzine, puis le point d'ébullition monte, et le produit principal passe de 105 à 110 degrés, sans que le point d'ébullition s'élève au delà.

C'est du *toluène*, comme on peut le vérifier d'après son point d'ébullition, son odeur, l'action négative de l'acide sulfurique concentré, l'action du chlore (1), celle de l'iode (négative), celle de l'acide nitrique, et surtout d'après l'action oxydante exercée par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, laquelle donne naissance à l'acide benzoïque, caractéristique. La présence du toluène dans le cas qui nous occupe a d'ailleurs à peine besoin d'être démontrée, puisqu'elle répond à une portion du carbure primitif, échappée à la décomposition.

Le troisième produit de la première série (120-160 degrés), distillé séparément, passe entièrement de 105 à 110 degrés. C'est aussi du *toluène* presque pur, dont le point d'ébullition avait été surélevé d'abord par la présence des produits moins volatils.

Le quatrième produit de la première série (160-210 degrés) consiste encore presque entièrement en *toluène*; il se volatilise la seconde fois au-dessous de 114 degrés, à l'exception d'un très-léger résidu, formé surtout par de la naphtaline.

Le toluène total, isolé dans la suite des rectifications, forme près de la moitié du produit pyrogéné brut obtenu tout d'abord.

Aucun carbure, de volatilité intermédiaire entre le toluène et la naphtaline, ne se manifeste dans ces distilla-

(1) A froid, le chlore gazeux en excès donne naissance avec le toluène à un chlorure cristallisé, analogue au chlorure de benzine de Mitscherlich.

tions, en proportion appréciable (1) : circonstance fort importante, sur laquelle j'appelle l'attention et sur laquelle je reviendrai tout à l'heure.

Mais poursuivons la description de la seconde série de rectifications.

5°-6° *Naphtaline.* — Le cinquième produit de la première série (210-260 degrés), distillé séparément, fournit d'abord un peu de toluène (dont une troisième rectification démontre les vrais caractères), puis de la *naphtaline*, qui passe entre 200 et 230 degrés ; ensuite vient un produit liquide, de 230 à 260 degrés. Le résidu final est insignifiant.

La naphtaline a été purifiée par compression, puis par cristallisation dans l'alcool. On a vérifié sa forme cristalline, son odeur, son point d'ébullition (218 degrés), son point de fusion (79 degrés), enfin la formation du composé caractéristique qu'elle produit avec l'acide picrique (2).

Le poids total de la naphtaline obtenue aux dépens du toluène, dans la distillation du produit ci-dessus et de ceux qui vont suivre, est plus faible que celui de la benzine : il en représente près de la moitié, autant que l'on peut en juger dans des séparations de cette nature.

Le sixième produit de la première série (260-310 degrés) a été séparé par décantation et par filtration en une partie liquide, principale, et un corps cristallisé, accessoire. Ces derniers cristaux sont formés de *naphtaline* à peu près pure.

6° (*bis*) *Benzyle et isomère.* — Quant au liquide, il a été réuni avec le liquide analogue, extrait du cinquième produit de la première série et volatil entre 230 et 260 degrés. J'ai rectifié le tout : ces liquides ont commencé à bouillir vers 230 degrés. Entre 230 et 260 degrés, passe une matière cristalline, imprégnée d'un peu de liquide : c'est encore de

(1) Sauf peut-être un peu d'hydrure de naphtaline, liquide et volatil vers 205 degrés.

(2) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 175 et 179.

la naphtaline, que l'on a purifiée et réunie avec la naphtaline extraite des matières plus volatiles.

Entre 260 et 310 degrés, il passe ensuite un liquide, qui se prend par refroidissement en une masse cristalline, imprégnée de liquide. Les cristaux, d'apparence grenue, ont été égouttés, puis pressés et soumis à une troisième distillation fractionnée. Il a passé d'abord un peu de naphtaline. Mais le produit principal a distillé entre 270 et 280 degrés.

C'est un carbure cristallisé, analogue au phényle, et qui ne forme pas non plus de composé spécifique, lorsqu'on le dissout dans une solution alcoolique d'acide picrique. Il est plus fusible que la naphtaline et même que le phényle. D'après les caractères de ce carbure, son origine, et l'analogie du toluène avec la benzine, laquelle fournit du phényle sous l'influence de la chaleur,

$$2C^{12}H^{6} = C^{24}H^{10} + H^{2},$$

je regarde le carbure cristallisé volatil vers 280 degrés, que je viens de signaler, comme du *benzyle* ou plutôt du *dibenzyle*, $C^{28}H^{14}$: il dérive par déshydrogénation du toluène,

$$2C^{14}H^{8} = C^{28}H^{14} + H^{2}.$$

Le dibenzyle peut être également obtenu, comme on sait, par l'action du sodium sur le toluène bromé ou chloré (1). La proportion de ce carbure, formée par voie pyrogénée, est peu considérable.

Quant au liquide qui l'accompagne, lequel est plus abondant que le carbure cristallisé et possède à peu près la même volatilité, c'est peut-être le carbure liquide, isomère du benzyle et signalé dans ces derniers temps par M. Fittig, sous le nom de *tolyle* ou plutôt *ditolyle* (2).

---

(1) Cannizzaro et Rossi, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 250 (1862). — Fittig et Stelling, même recueil, t. CXXXVII, p. 257 (1866).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 178 (1866). — Limpricht, même recueil, t. CXXXIX, p. 312 (1866).

7° et 8° *Anthracène*. — Les septième et huitième produits volatils de la première série (310-360 degrés ; et après 360 degrés) ont été séparés par filtration en deux parties, l'une liquide et l'autre cristalline. Cette dernière, après avoir été exprimée et purifiée par des cristallisations alcooliques, a été trouvée identique avec l'*anthracène*, $C^{28}H^{10}$, tel qu'il peut être extrait du goudron de houille, en suivant la marche indiquée par M. Anderson. J'ai vérifié l'aspect de l'anthracène, sa sublimation, son odeur, sa cristallisation, sa presque insolubilité dans l'alcool froid, son point de fusion situé vers 210 degrés. Enfin j'ai formé, avec l'anthracène et l'acide picrique, le beau composé rubis qui caractérise ce carbure d'hydrogène (1).

9° *Chrysène, benzérythrène, etc.* — Les derniers produits volatils ont fourni, avec l'acide picrique, les composés caractéristiques du chrysène et du benzérythrène (2). Mais ces carbures étaient probablement mélangés avec des corps analogues, que l'on ne peut guère isoler ou caractériser, dans l'état présent de nos connaissances.

Tels sont les résultats de l'analyse par distillation du liquide pyrogéné fourni par le toluène.

J'ai également examiné les gaz. Je les ai traités d'abord par l'acide nitrique fumant, afin d'éliminer la vapeur de benzine et conformément à la méthode exposée dans ce Recueil (4e série, t. IX, p. 462 ; 1866), puis j'ai procédé à l'analyse. Sauf une trace d'acétylène, les gaz ne renfermaient aucun carbure absorbable par le brome ; ce qui exclut tous les carbures, à l'exception des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$. En réalité, ces gaz consistaient surtout en hydrogène, mêlé avec une petite quantité de formène et une trace d'acétylène.

Enfin le tube de porcelaine, qui avait servi à l'expé-

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 183 et 207.
(2) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 185 et 187.

rience, renfermait une quantité notable de charbon, comme il arrive dans toutes les réactions de ce genre.

En résumé, voici la liste des carbures pyrogénés dérivés du toluène, et qui constituent la totalité ou la presque totalité de ces carbures, au moins pour la portion volatile jusque vers 360 degrés :

1. *Benzine*, $C^{12}H^6$;
2. *Toluène* inaltéré, $C^{14}H^8$;
3. *Naphtaline*, $C^{20}H^8$;
4. *Benzyle* et isomère (?), $C^{28}H^{14}$;
5. *Anthracène*, $C^{28}H^{10}$;
6. *Chrysène*, *Benzérythrène, etc.*

Tels sont les faits. Cherchons maintenant quelles relations existent entre ces divers carbures et le toluène qui les a engendrés.

1° *Benzyle.* — Le carbure qui se rattache au toluène par la relation la plus directe est sans contredit le benzyle, $C^{28}H^{14}$, puisque le benzyle dérive du toluène par simple élimination d'hydrogène,

$$\underbrace{2C^{14}H^8}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{C^{28}H^{14}}_{\text{Benzyle.}} + H^2.$$

C'est la même relation qui existe entre le phényle et la benzine, relation à la fois de formule et de fait.

Le benzyle peut être représenté soit par la formule $(C^{14}H^7)^2$, soit par la formule $C^{14}H^6(C^{14}H^8)$.

Je préfère cette dernière, qui indique la substitution du toluène, $C^{14}H^8$, à son volume d'hydrogène, H^2, dans une autre molécule de ce même toluène,

Toluène...... $C^{14}H^6(H^2)$,
Benzyle...... $C^{14}H^6(C^{14}H^8)$,

conformément à la notation que j'ai adoptée depuis quelque temps.

2° *Anthracène.* — L'anthracène, $C^{28}H^{10}$, présente une relation non moins directe à l'égard du toluène. En effet, l'anthracène dérive également du toluène par condensation et perte d'hydrogène,

$$2C^{14}H^{8} = C^{28}H^{10} + 3H^{2}.$$

Si l'on remarque que le toluène dérive de la benzine par substitution forménique,

$$\text{Benzine.....}\quad C^{12}H^{4}(H^{2}),$$
$$\text{Toluène.....}\quad C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4}),$$

il sera facile de reconnaître que l'anthracène résulte de l'association du résidu benzénique, $C^{12}H^{4}$, avec le résidu forménique, $C^{2}H$; il répond donc à la formule rationnelle

$$[C^{12}H^{4}(C^{2}H)]^{2},$$

c'est-à-dire

$$C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})].$$

La nécessité d'un résidu forménique pour constituer l'anthracène explique pourquoi ce carbure ne prend pas naissance dans la décomposition de la benzine pure, circonstance sur laquelle j'ai déjà appelé l'attention (1).

3° *Benzine.* — La formation de la benzine aux dépens du toluène est conforme aux analogies ordinaires, en vertu desquelles un corps, détruit par la chaleur ou par l'oxydation, fournit ses homologues inférieurs. Mais, en général, cette formation n'a pas été représentée jusqu'ici par des équations régulières. C'est ainsi que, dans le cas du toluène, il reste à expliquer ce que devient le résidu forménique, éliminé dans l'acte de ladite régénération de benzine. Or je vais montrer que, dans mes expériences, ce résidu est représenté par la naphtaline.

4° *Naphtaline.* — En effet, la formation de la naphtaline aux dépens du toluène est corrélative de celle de la ben-

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. IX, p. 460 (1866).

zine, comme le montre l'équation suivante :

$$4C^{14}H^{8} = 3C^{12}H^{6} + C^{20}H^{8} + 3H^{2}.$$

Les poids relatifs de benzine et de naphtaline, isolés dans mon expérience, autant qu'on peut réussir à le faire, s'accordent avec cette équation.

La formation de la naphtaline aux dépens du toluène est susceptible d'une interprétation très-simple, si l'on admet que la décomposition du toluène s'opère par duplication successive des molécules et formation d'un carbure complexe, lequel se dédoublerait aussitôt en carbures plus simples et plus stables :

$$\underbrace{2C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{C^{28}H^{14}}_{\text{Benzyle.}} + H^{2}$$

$$\underbrace{2C^{28}H^{14}}_{\text{Benzyle.}} = C^{56}H^{26} + H^{2}$$

$$C^{56}H^{26} = \underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{3C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}}$$

Cette suite de métamorphoses éprouvées par le toluène est parallèle à celles que subit la benzine, sous l'influence de la chaleur, comme le montre le tableau suivant qui répond, terme pour terme, au précédent :

$$\underbrace{2C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Phényle.}} + H^{2}$$

$$\underbrace{2C^{24}H^{10}}_{\text{Phényle.}} = C^{48}H^{18} + H^{2}$$

$$C^{48}H^{18} = \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{(C^{12}H^{4})^{3}}_{\text{Chrysène.}}$$

Sans insister plus qu'il ne convient sur ce parallélisme, attachons-nous surtout à expliquer la formation de la naphtaline aux dépens du toluène. Pour comprendre ce qui se passe dans cette circonstance, il est essentiel de rap-

peler que la benzine, chauffée au rouge, ne m'a fourni aucune trace de naphtaline, tandis que tous les homologues de la benzine produisent de la naphtaline en quantité considérable. Cette circonstance est capitale, car elle signale la nécessité d'un résidu forménique pour constituer la naphtaline.

Or, un tel résidu est clairement indiqué par les équations précédentes, dès que l'on met en évidence le formène qui concourt à constituer le toluène :

$$\underbrace{4C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{3C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{12}H^4[(C^2H)^2]^2}_{\text{Naphtaline.}} + 3H^2.$$

C'est donc le résidu C^2H, dont l'association avec le résidu de la benzine, $C^{12}H^4$, concourt à former la naphtaline ; ce sont précisément les mêmes résidus qui concourent à former l'anthracène, comme je l'ai montré tout à l'heure.

Il importe de remarquer que le résidu forménique, C^2H, qui intervient ici, est encore le même qui, à l'état libre, se double pour constituer l'acétylène,

$$(C^2H)^2 = C^4H^2.$$

J'ai déjà établi cette relation en 1862 et 1864, par mes expériences sur la formation de l'acétylène, soit au moyen du formène décomposé par la chaleur,

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2,$$

soit au moyen du chloroforme décomposé par le cuivre,

$$2(C^2HCl^3) - 2Cl^3 = C^4H^2.$$

La formule de la naphtaline peut donc être rattachée à l'acétylène, comme le montre l'équation ci-dessous :

$$C^{20}H^8 = C^{12}H^4[(C^2H)^2]^2 = C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2]).$$

Cette dernière relation est fort importante. En effet, l'acétylène dérive également de l'éthylène par élimination d'hy-

drogène,

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2,$$

mais sans changement dans la condensation des carbures. On est donc conduit par les formules précédentes à essayer la synthèse de la naphtaline en faisant agir directement l'éthylène sur la benzine. Or, j'ai reconnu que cette synthèse réussit parfaitement, comme je l'ai établi avec détails dans un autre Mémoire (p. 20 du présent volume).

Si l'on remarque encore la transformation directe de l'acétylène en benzine, et sa transformation en éthylène sous l'influence de l'hydrogène libre, il sera facile d'apercevoir le lien général qui existe entre la formation pour ainsi dire universelle de ces divers carbures pyrogénés : acétylène, éthylène, benzine, naphtaline. Mais, dans les conditions ordinaires, ces divers carbures ne se produisent en général qu'en très-petite quantité, et comme corps secondaires ou même tertiaires, dérivés des produits principaux des réactions pyrogénées; tandis que dans les expériences que je développe en ce moment, la benzine et la naphtaline représentent les produits principaux eux-mêmes. Aussi ces expériences fournissent-elles la véritable interprétation de l'origine desdits carbures, obtenus dans tant de circonstances, sans que l'on ait pu démêler jusqu'ici le mécanisme de leur formation.

On remarquera que les explications qui viennent d'être données ne font pas intervenir le carbone précipité dans le tube de porcelaine, aux dépens du toluène. Il résulte, en effet, de l'ensemble de mes expériences que le carbone n'intervient point en général, en vertu d'un phénomène d'addition ou de séparation directe, dans la formation des carbures pyrogénés.

La benzine, par exemple, $C^{12}H^6$, fournit du phényle, $C^{24}H^{10}$, et du chrysène, $C^{36}H^{12}$, dérivés de 2 et de 3 molécules de benzine, dont ils retiennent la totalité du carbone, et sans aucune séparation de cet élément.

On vient de voir que j'ai pu également développer la formation des produits pyrogénés du toluène, sans faire intervenir la séparation du carbone en nature.

L'acétylène fournit une preuve plus décisive encore. En effet, sa condensation par la chaleur donne naissance à la benzine, $C^{12}H^{6}$, au styrolène, $C^{16}H^{8}$; à la naphtaline, $C^{20}H^{8}$, à l'anthracène, $C^{28}H^{10}$, etc. Mais dans tous ces corps le carbone demeure multiple de 4, c'est-à-dire du nombre d'équivalents contenus dans l'acétylène générateur.

On sait que le carbone n'intervient point en général, en vertu d'une addition ou d'une séparation directe, dans les réactions opérées par distillation sèche ou par voie humide.

Ce sont là des faits très-singuliers, surtout si on les oppose à la séparation des autres éléments en nature, séparation si fréquente dans l'histoire des composés de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, du soufre, et surtout dans celle des métaux.

J'explique ce contraste en regardant le carbone libre comme un élément polymère, représentant le terme extrême des condensations moléculaires successives que les composés organiques peuvent éprouver, sous l'influence de la chaleur ou des réactifs. Ce résultat est tout à fait en harmonie avec la formation préalable des goudrons et des matières ulmiques, lesquelles précèdent immédiatement la mise à nu du carbone (1).

Mais revenons à l'étude de l'action que la chaleur exerce sur les homologues de la benzine. Je me suis étendu avec un soin tout particulier sur la décomposition du toluène, afin de décrire les procédés que j'ai suivis pour isoler et caractériser les carbures formés dans cette décomposition. Je serai plus bref pour le xylène et le cumolène.

---

(1) *Voir* aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 475 (1866).

II. *Xylène*, $C^{16}H^{10}$.

Le xylène employé dans mes expériences a été extrait des huiles du goudron de houille et purifié à l'aide d'une suite méthodique de distillations et de traitements par l'acide sulfurique concentré et par les alcalis. Il a fallu sept séries de distillations méthodiques pour parvenir à un produit bouillant vers 139 degrés d'une manière à peu près fixe, c'est-à-dire à 2 ou 3 degrés près. Ce produit se dissolvait sans résidu dans l'acide nitrique fumant et dans l'acide sulfurique de Nordhausen.

Je l'ai fait passer à travers un tube rouge, en observant les précautions signalées à l'occasion du toluène. J'ai ensuite soumis la matière obtenue à des distillations systématiques. Sans entrer dans le détail des opérations, il suffira de dire que j'ai isolé et caractérisé les composés suivants :

1° La *benzine*, $C^{12}H^{6}$, en quantité notable.

2° Le *toluène*, $C^{14}H^{8}$, produit principal.

3° Le *xylène*, $C^{16}H^{10}$, inaltéré, moins abondant.

4° Il était mêlé avec une petite quantité d'un carbure altérable par l'acide sulfurique et par l'iode, et transformable en polymère sous l'influence d'une température de 200 degrés : c'est probablement du *styrolène*, $C^{16}H^{8}$. Mais la proportion de ce carbure était trop petite pour en permettre une étude approfondie.

5° La *naphtaline*, $C^{20}H^{8}$, en quantité considérable.

Entre le xylène et la naphtaline, on ne rencontre aucun produit en proportion notable.

6° Des carbures liquides, volatils entre 250 et 320 degrés.

7° L'*anthracène*, $C^{28}H^{10}$, en abondance, et probablement certains de ses homologues supérieurs, moins volatils et plus fusibles.

8° Des carbures orangés, résineux et bitumineux, analogues au *chrysène*, au *benzérythrène* et aux dérivés ultimes de la benzine.

La formation de ces divers carbures peut être interprétée d'une manière analogue à celle des dérivés du toluène, c'est-à-dire par un double phénomène : déshydrogénation d'une part, et d'autre part formation des homologues. Dans la destruction du toluène, ces deux ordres de dérivés se manifestent au même degré; tandis que, dans la décomposition du xylène, la formation des homologues et de leurs dérivés devient prépondérante sur la formation des corps produits par simple déshydrogénation. Celle-ci est probablement représentée par les liquides volatils vers 300 degrés, dont la proportion est tout à fait secondaire.

Le styrolène répondrait également en apparence à une déshydrogénation simple :

$$\underbrace{C^{16}H^{10}}_{\text{Xylène.}} = \underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Styrolène.}} + H^{2}.$$

Mais en réalité le phénomène est plus compliqué, parce que le xylène dérive de l'union du résidu de la benzine avec deux résidus forméniques,

$$C^{16}H^{10} = C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})],$$

tandis que le styrolène dérive de l'union du résidu de la benzine avec l'éthylène,

$$C^{16}H^{8} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}),$$

comme je l'ai démontré, par synthèse directe (p. 14). Il faut donc admettre que, sous l'influence de la chaleur, les deux résidus forméniques du xylène se sont soudés de façon à constituer l'éthylène nécessaire à la formation du styrolène : cette réaction d'ailleurs est d'autant plus facile à concevoir qu'elle se produit aux dépens du formène naissant, dans un grand nombre de métamorphoses pyrogénées (1).

Le toluène et la naphtaline se forment en abondance aux dépens du xylène. Leur formation me paraît être corré-

(1) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 290 (1864).

lative et représentée par l'équation suivante,

$$\underbrace{3\,C^{16}H^{10}}_{\text{Xylène.}} = \underbrace{2\,C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}} + \underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + 3\,H^{2},$$

équation analogue à celle qui représente la décomposition du toluène lui-même.

On comprend par cette équation pourquoi la naphtaline est plus abondante dans la décomposition du xylène que dans celle du toluène. En effet 4 molécules de toluène concourent à former une seule molécule de naphtaline, tandis que 3 molécules de xylène suffisent à la même production.

La naphtaline dérive ici, comme précédemment, de l'union d'un résidu de benzine $C^{12}H^{4}$ avec quatre résidus forméniques $C^{2}H$:

$$\underbrace{3\,C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]}_{\text{Xylène.}} = \underbrace{2\,C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4})}_{\text{Toluène.}} + \underbrace{C^{12}H^{4}[(C^{2}H)^{2}]^{2}}_{\text{Naphtaline.}} + 3\,H^{2}.$$

Cependant le toluène formé aux dépens du xylène n'est pas absolument stable, dans les conditions de l'expérience, puisque le toluène, pris à l'état de pureté et dans ces mêmes conditions, éprouve une décomposition partielle, ainsi qu'il a été dit précédemment. Les produits de cette décomposition secondaire sont : de la benzine, que l'on retrouve en effet dans la destruction du xylène; de la naphtaline, laquelle vient s'ajouter à celle qui dérive directement du xylène; enfin de l'anthracène, formé par la déshydrogénation du toluène et que l'on observe aussi comme formé réellement aux dépens du xylène.

Peut-être d'ailleurs l'anthracène obtenu dans cette circonstance est-il mélangé avec des carbures homologues plus élevés, tels que $C^{32}H^{14}$, correspondant au xylène,

$$2\,C^{16}H^{10} = C^{32}H^{14} + 3\,H^{2},$$

et $C^{30}H^{12}$ (paranaphtaline?), correspondant au xylène et

au toluène simultanément,

$$C^{16}H^{10} + C^{14}H^{8} = C^{30}H^{12} + 3H^{2}.$$

En effet l'anthracène qui dérive du xylène n'est pas pur; mais il offre les caractères d'un mélange de plusieurs carbures cristallisables, analogues au mélange qui existe dans le goudron de houille (1).

III. *Cumolène*, $C^{18}H^{12}$.

Le cumolène employé a été extrait des huiles de goudron de houille et purifié par des traitements sulfuriques et par une suite méthodique de sept distillations fractionnées. Il bouillait entre 160 et 165 degrés; il se dissolvait sans résidu dans l'acide sulfurique fumant, et il formait avec le potassium le cumolénure caractéristique (2).

Dirigé à travers un tube rouge, le cumolène se détruit plus complétement encore que le xylène. Il a fourni :

1° De la benzine, $C^{12}H^{6}$, en petite quantité;

2° Du toluène, $C^{14}H^{8}$, fort abondant;

3° Du xylène, $C^{16}H^{10}$, en proportion à peu près égale au toluène;

4° Du cumolène inaltéré, $C^{18}H^{12}$, peu abondant;

5° De la naphtaline en grande quantité (3);

6° Des carbures liquides, volatils de 250 à 320 degrés;

7° De l'anthracène, $C^{28}H^{10}$, et ses analogues;

8° Du chrysène, du benzérythrène et des carbures analogues aux derniers dérivés de la benzine et du toluène.

En somme, le produit brut obtenu par la décomposition du cumolène offre une très-grande analogie avec le goudron de houille, et renferme à peu près les mêmes carbures d'hydrogène. Cette décomposition représente en quelque

---

(1) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 144 et 219.

(2) *Voir* ce volume des *Annales*, p. 157 et 158.

(3) Cette naphtaline est mêlée avec un peu d'hydrure de naphtaline, liquide et volatil vers 205 degrés.

sorte la formation du goudron de houille, au moyen d'un seul principe défini.

La production des homologues inférieurs du cumolène et celle de la naphtaline doivent être regardées comme corrélatives,

$$\underbrace{2\,C^{18}H^{12}}_{\text{Cumolène.}} = \underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{C^{16}H^{10}}_{\text{Xylène.}} + 3\,H^{2},$$

c'est-à-dire

$$\underbrace{2C^{12}H^{4}\{C^{2}H^{2}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]\}}_{\text{Cumolène.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]}_{\text{Xylène.}} + \underbrace{C^{12}H^{4}[(C^{2}H)^{2}]^{2}}_{\text{Naphtaline.}} + 3H^{2}$$

On voit que 2 molécules de cumolène fournissent 1 molécule de naphtaline; la proportion de celle-ci est d'ailleurs accrue par les décompositions successives du xylène d'abord, du toluène ensuite. Aussi la naphtaline représente-t-elle l'un des produits les plus abondants dans la destruction du cumolène.

La formation du xylène et sa décomposition partielle expliquent la formation du toluène. De même la destruction partielle de ce dernier explique, d'une part, la formation de la benzine, et, d'autre part, celle de l'anthracène. Je crois superflu d'insister davantage.

J'ai également étudié les gaz fournis par le cumolène, après les avoir purifiés des vapeurs de la benzine et de ses homologues, en les agitant avec l'acide nitrique fumant.

Ces gaz renferment de l'hydrogène, dix centièmes d'éthylène, une trace d'acétylène et une proportion considérable de formène. On retrouve donc, dans leur composition comparée avec celle des gaz de la houille, cette même analogie que j'ai signalée plus haut entre les produits pyrogénés du cumolène et le goudron de la houille lui-même.

La formation de l'éthylène aux dépens du cumolène semble indiquer, pour la production des homologues inférieurs du cumolène, l'existence simultanée d'une réaction

différente de celle qui engendre la naphtaline :

$$\underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumolène.}} = \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}}_{\text{Éthylène.}}$$

Cette réaction repose nécessairement sur la métamorphose de deux résidus forméniques en éthylène, puisque le cumolène représente la triméthylbenzine; nous retrouvons ici la même métamorphose que j'ai signalée plus haut, en parlant de la formation du styrolène ou éthylphénylène aux dépens du xylène ou diméthylbenzine.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE RÉTÈNE ;

PAR M. BERTHELOT.

Le rétène est un beau carbure cristallisé, qui se sépare dans les huiles lourdes du goudron de sapin. Il répond à la formule $C^{36}H^{18}$, établie par MM. Fritzsche et Anderson. L'aspect de ce corps est semblable à celui de la naphtaline; mais il s'en distigue aisément, parce qu'il est inodore, bien moins soluble dans l'alcool et fusible à 95 degrés. Son point d'ébullition est très-supérieur à celui du mercure, et je l'évalue comme un peu plus élevé que 400 degrés. Cependant le rétène distille sans décomposition. Enfin il forme avec l'acide picrique un composé défini et cristallisé, de teinte orangée, analogue aux picrates de naphtaline et d'anthracène, et découvert comme ceux-ci par M. Fritzsche.

Ce qui m'a fait attacher quelque importance à l'étude du rétène, c'est la relation qui existe entre sa formule et celle de l'anthracène.

Le rétène, en effet, représente le quatrième homologue

supérieur de l'anthracène :

Anthracène....... $C^{28}H^{10}$
Rétène........... $C^{36}H^{18} = C^{28}H^{10} + 4C^2H^2$

c'est-à-dire

$$C^{28}H^8\{C^2H^2\{C^2H^2[C^2H^2(C^2H^4)]\}\}.$$

Diverses analogies concourent à rendre cette constitution probable (1).

La relation précédente m'a engagé à étudier l'action de la chaleur sur le rétène, homologue de l'anthracène, au même titre que j'avais étudié l'action de la chaleur sur les homologues de la benzine.

J'ai dirigé la vapeur du rétène, mélangé d'hydrogène, à travers un tube rouge.

Dans ces conditions, le rétène se comporte comme un corps moins stable que les carbures pyrogénés ordinaires : il se détruit, avec formation d'une grande quantité d'une matière floconneuse, analogue à l'anthracène, de charbon, et d'une trace d'acétylène, mélangés avec divers carbures gazeux, dont l'un est absorbable par l'acide sulfurique, à la façon du propylène ou du butylène.

La matière floconneuse, traitée par les dissolvants, se comporte comme un mélange de divers corps cristallisables. Le plus volatil paraît identique avec le fluorène, substance contenue dans le goudron de houille, et qui distille aux environs de 305 degrés (*voir* ce volume, p. 222). C'est un corps solide, blanc, lamelleux, peu soluble dans l'alcool

---

(1) Le rétène pourrait être encore dérivé de 2 molécules éthyliques, soudées à l'anthracène :

$$C^{28}H^8[C^4H^4(C^4H^6)],$$

ou bien d'une molécule propylique et d'une molécule forménique,

$$C^{28}H^8[C^6H^6(C^2H^4)],$$

ou bien d'une molécule butylique,

$$C^{28}H^8(C^8H^{10}),$$

etc., etc. Mais je supprime, pour simplifier, la discussion de ces hypothèses.

froid, mais assez soluble dans l'alcool bouillant, fusible un peu au-dessus de 100 degrés. Chauffé au bain-marie, dans une fiole, ce corps se sublime très-lentement, sous la forme de grains lamelleux. Il donne naissance à un picrate rouge, fort soluble, et qu'un excès d'alcool dédouble (*voir* p. 182). L'une des propriétés saillantes du fluorène est de former une combinaison cristallisée, offrant l'aspect de lamelles rhomboïdales jaune-marron, lorsqu'on le met en contact avec le réactif anthracéno-nitré (*voir* p. 182).

L'anthracène m'a paru exister en forte proportion parmi les produits obtenus dans la destruction du rétène. En effet, les carbures qui distillent vers 360 degrés, après avoir été séparés des parties les plus volatiles par une sublimation opérée à 100 degrés et par des cristallisations alcooliques, prennent l'aspect de l'anthracène et son point de fusion très-élevé. Mis en ébullition avec une solution alcoolique d'acide picrique, ils fournissent par refroidissement un précipité constitué par de belles aiguilles rouges. Enfin ce dernier précipité, décomposé par le réactif anthracéno-nitré, a fourni des lamelles violacées caractéristiques.

La formation de l'anthracène au moyen du rétène s'explique aisément, si l'on compare les formules des deux carbures, lesquelles, comme je viens de le dire, diffèrent par $4C^2H^2$:

$$\underbrace{C^{36}H^{18}}_{\text{Rétène.}} = \underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + 4(C^2H^2).$$

Dans la destruction du rétène par la chaleur, l'anthracène apparaît libre, tandis que les quatre résidus forméniques se soudent en partie entre eux et avec une portion de l'anthracène, pour constituer des carbures plus ou moins compliqués.

La formation de l'anthracène, dans cette circonstance, prouve tout d'abord que le rétène ne dérive pas uni-

quement de la benzine, comme sa formule aurait pu le faire supposer. En effet, cette formule est triple de celle de la benzine,

$$C^{36}H^{18} = 3\,C^{12}H^{6}.$$

Au contraire le rétène doit dériver à la fois de la benzine et d'un carbure, tel que l'éthylène ou le formène ou quelqu'un de leurs homologues, capable de fournir comme résidu l'acétylène nécessaire à la constitution de l'anthracène, puisque ce dernier répond à la formule rationnelle suivante (p. 27) :

$$C^{12}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})].$$

Bref, les résultats que je viens d'exposer confirment l'opinion qui regarde le rétène comme un dérivé, et spécialement comme un homologue de l'anthracène. Je pense que le rétène pourra être obtenu, soit par la fixation méthodique des résidus de 4 molécules forméniques sur l'anthracène et conformément aux procédés employés par M. Fittig à l'égard de la benzine (1), soit par l'élimination de 3 équivalents d'hydrogène aux dépens du cumolène,

$$2(C^{18}H^{12} - H^{3}) = C^{36}H^{18} = C^{16}H^{8}[C^{16}H^{8}(C^{4}H^{2})].$$

Dans ce dernier cas, le rétène dériverait du cumolène, de la même manière que l'anthracène dérive du toluène,

$$2(C^{14}H^{8} - H^{3}) = C^{28}H^{10},$$

et l'acétylène lui-même du formène,

$$2(C^{2}H^{4} - H^{3}) = C^{4}H^{2}.$$

Cependant les essais que j'ai faits pour obtenir le rétène

---

(1) Ou bien par la fixation sur l'anthracène du résidu de 1 molécule d'hydrure de butylène, $C^{8}H^{10}$, ou de celui de 1 molécule d'hydrure de propylène, $C^{6}H^{8}$, et de 1 molécule de formène, $C^{2}H^{4}$, ou bien encore du résidu de 2 molécules d'hydrure d'éthylène, $C^{4}H^{6}$, etc.

au moyen du cumolène n'ont pas fourni de résultat, au moins jusqu'à présent.

Quoi qu'il en soit, l'anthracène paraît être, au même titre que la benzine, le générateur d'une série de carbures homologues. Je rappellerai que les premiers termes de cette série, c'est-à-dire le méthylanthracène et ses homologues, semblent exister réellement parmi les carbures solides qui cristallisent après la naphtaline, dans la distillation des dernières parties du goudron de houille (1).

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR LA FORMATION SIMULTANÉE DES CORPS HOMOLOGUES DANS LES RÉACTIONS PYROGÉNÉES;

PAR M. BERTHELOT.

Il arrive fréquemment que les termes multiples d'une série homologue prennent à la fois naissance dans une même réaction. Ainsi l'oxydation des corps gras engendre à la fois plusieurs termes de la série des acides monobasiques, $C^{2n}H^{2n}O^4$, et de la série des acides bibasiques, $C^{2n}H^{2n-2}O^8$. La distillation sèche des corps gras produit à la fois divers carbures de la série éthylénique, $C^{2n}H^{2n}$, et de la série forménique, $C^{2n}H^{2n+2}$. La distillation sèche des corps pauvres en hydrogène engendre divers termes de la série benzénique, $C^{2n}H^{2n-6}$. Les mêmes séries de carbures prennent aussi naissance par le fait de l'action de la chaleur rouge sur la plupart des composés organiques, etc.

Tous ces faits sont bien connus, et la formation simultanée des corps homologues constitue pour ainsi dire une

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, t. VII, p. 46 (1867). — *Voir* ce volume des *Annales*, p. 219.

loi générale des réactions organiques. Cependant les mécanismes qui président à ces formations simultanées sont jusqu'ici fort obscurs. Dans la plupart des cas, il semble que tous les termes d'une même série dérivent de la transformation du premier d'entre eux; mais les relations exactes qui président à la métamorphose sont presque toujours demeurées inconnues.

Ce sont ces relations que j'ai réussi à mettre en lumière dans les cas les plus simples, et par des expériences dont la plupart ont été exécutées dans ces derniers temps. Je demande la permission d'entrer dans quelques détails à ce sujet.

Je ferai observer d'abord que l'on peut partager les formations simultanées de corps homologues en deux groupes distincts, savoir : les formations analytiques et les formations synthétiques.

Les *formations synthétiques* résultent de la réaction successive du formène naissant sur un premier homologue, dont la formule est moins élevée que celle des corps qui en dérivent. Telle est la formation du toluène par la réaction de la benzine naissante sur le formène naissant; telles sont les formations du propylène, du butylène, de l'amylène, etc., par la réaction de l'éthylène naissant sur le formène naissant. Ces formations ont été développées avec détail dans l'un des Mémoires précédents, et j'ai expliqué le mécanisme véritable qui préside à leur accomplissement, en justifiant mes interprétations par des expériences (p. 86 et 93). Toutes les formations simultanées et synthétiques de corps homologues dans la *distillation sèche* rentrent, je crois, dans la même interprétation, ce qui me dispense d'insister.

Soient maintenant les *formations analytiques :*

J'appelle ainsi toute formation dans laquelle les corps obtenus renferment une proportion de carbone inférieure ou tout au plus égale à celle du corps décomposé. J'admettrai d'ailleurs la formation préalable du terme le plus

élevé de la série, produit en vertu de quelque réaction régulière et conformément à ce qui a été dit plus haut.

Deux ordres généraux de phénomènes peuvent être cités ici, savoir : la formation des corps homologues par oxydation et la formation des corps homologues par analyse pyrogénée et spécialement par l'action de la chaleur rouge. J'examinerai dans un autre Mémoire les phénomènes d'*oxydation* (1). Ainsi je me bornerai à étudier ici l'*analyse pyrogénée*.

Développons quelques exemples.

L'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe, se décompose en donnant naissance à la double série des carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, et forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, moins condensés que lui (2). Tels sont les phénomènes qu'il s'agit d'expliquer.

1° *Formation simultanée des carbures forméniques.* — Soit d'abord la série des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, en commençant par l'hydrure de butylène, C^8H^{10}. La production de ce carbure, au moyen de l'hydrure d'amylène, s'explique en raison de la formation simultanée de l'acétylène, carbure dont j'ai réellement reconnu la présence dans cette réaction :

$$\underbrace{2C^{10}H^{12}}_{\text{Hydrure d'amylène.}} = \underbrace{2C^8H^{10}}_{\text{Hydrure de butylène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

2 molécules d'hydrure d'amylène interviennent dans l'équation précédente, parce que deux résidus forméniques sont nécessaires pour constituer l'acétylène :

$$\underbrace{2C^8H^8(C^2H^4)}_{\text{Hydrure d'amylène.}} = \underbrace{2C^8H^{10}}_{\text{Hydrure de butylène.}} + \underbrace{(C^2H)^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

(1) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 37 (1867).
(2) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 443 (1866).

Il semble que cette réaction devrait entraîner la destruction totale de l'hydrure d'amylène, attendu que les produits ne sont pas susceptibles de donner lieu à la réaction inverse. Cependant il n'en est pas ainsi, au moins dans les conditions ordinaires; ce qui s'explique parce que la réaction exige un temps assez considérable pour être effectuée et que dans les conditions ordinaires elle n'est pas suffisamment prolongée pour décomposer tout l'hydrure d'amylène. Ainsi, dans des expériences analogues, j'ai reconnu que la température du rouge sombre, soutenue pendant deux heures sur l'éthylène, ne transforme qu'une portion de ce carbure.

Nous sommes donc descendus, par une décomposition régulière, de l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, à son homologue le plus prochain, l'hydrure de butylène, C^8H^{10}.

Nous passerons de même de l'hydrure de butylène à l'hydrure de propylène, comme le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^8H^{10}}_{\text{Hydrure de butylène.}} = \underbrace{2C^6H^8}_{\text{Hydrure de propylène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

On passe encore de même à l'hydrure d'éthylène :

$$\underbrace{2C^6H^8}_{\text{Hydrure de propylène.}} = \underbrace{2C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

La production finale du formène, le plus simple des carbures, a lieu en vertu du même mécanisme, l'hydrure d'éthylène donnant naissance à une certaine quantité de formène et d'acétylène, comme je l'ai vérifié directement :

$$\underbrace{2C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} = \underbrace{2C^2H^4}_{\text{Formène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

La génération simultanée de toute la série des carbures

forméniques, au moyen de l'hydrure d'amylène chauffé au rouge, se trouve donc expliquée.

2° *Formation simultanée des carbures éthyléniques.* — Venons à la formation simultanée des carbures éthyléniques, dans cette même réaction. Ladite formation se rattache à une première production d'amylène. En effet, l'hydrure d'amylène se décompose d'abord en amylène et en hydrogène, conformément à la réaction semblable que j'ai démontrée sur l'hydrure d'éthylène (1) :

$$\underbrace{C^{10}H^{12}}_{\text{Hydrure d'amylène}} = \underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}} + H^2.$$

Cette réaction ne s'opère d'ailleurs que sur une partie de l'hydrure d'amylène, parce que l'amylène libre et l'hydrogène possèdent une tendance inverse à se recombiner, conformément à ce que j'ai démontré pour l'éthylène et l'hydrogène (2). C'est là une circonstance fondamentale, qui se retrouve dans plusieurs des réactions suivantes, et qui explique pourquoi les décompositions auxquelles elle s'applique ne transforment pas la totalité des corps mis en réaction.

Nous obtenons donc ainsi, en vertu d'une première réaction, le premier terme de la série $C^{2n}H^{2n}$, à côté du premier terme de la série $C^{2n}H^{2n+2}$.

Cependant une portion de l'amylène se change à son tour en un homologue inférieur, le butylène, en vertu d'une équation semblable à celle qui préside au changement de l'hydrure d'amylène en hydrure de butylène :

$$\underbrace{2C^8H^8(C^2H^2)}_{\text{Amylène.}} = \underbrace{2C^8H^8}_{\text{Butylène.}} + \underbrace{(C^2H)^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

A son tour, le butylène engendre le propylène :

$$\underbrace{2C^8H^8}_{\text{Butylène.}} = \underbrace{2C^6H^6}_{\text{Propylène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2;$$

(1) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 435 (1866).
(2) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 431 et 435 (1866).

et le propylène engendre l'éthylène :

$$\underbrace{2C^6H^6}_{\text{Propylène.}} = \underbrace{2C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

La réaction s'arrête là, ou plutôt elle change de nature, parce que le carbure C^2H^2 n'existe pas dans les conditions des expériences.

En effet l'éthylène se change lentement, au rouge sombre, en acétylène et hydrure d'éthylène, comme je l'ai observé (1) :

$$\underbrace{2C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}}$$

C'est l'hydrure d'éthylène qui donne enfin naissance au formène signalé par les auteurs dans la décomposition de l'éthylène, conformément à une équation donnée tout à l'heure et que je vais reproduire :

$$\underbrace{2C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}} = \underbrace{2C^2H^4}_{\text{Formène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

On voit par là que la transformation de l'éthylène en formène n'a pas lieu par une simple séparation de carbone et d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène.}} + C^2,$$

équation qui a figuré jusqu'ici dans tous les Traités de Chimie, mais qui est inexacte, car elle n'explique ni la formation constatée de l'hydrure d'éthylène, ni celle de l'acétylène.

Quoi qu'il en soit de ce dernier point, la formation simultanée des homologues $C^{2n}H^{2n}$, au moyen d'un premier

(1) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 442 (1866).

terme, tel que l'amylène, $C^{10}H^{10}$, soumis à l'action de la chaleur rouge, demeure expliquée.

3° *Formation simultanée des carbures forméniques et éthyléniques.* — J'ai expliqué tout à l'heure comment un carbure forménique, $C^{2n}H^{2n+2}$, tel que l'hydrure d'amylène, $C^{10}H^{12}$, engendre d'abord, par perte d'hydrogène, le carbure éthylénique correspondant, $C^{2n}H^{2n}$, c'est-à-dire l'amylène, $C^{10}H^{10}$. On comprend dès lors, en se reportant aux explications précédentes, comment un carbure forménique engendre à la fois la série des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, et la série des carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$.

Mais il reste encore à rendre compte de la formation des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, dans la décomposition d'un premier carbure éthylénique, $C^{2n}H^{2n}$, formation simultanée que j'ai constatée en effet en opérant sur l'amylène.

Or cette formation est une conséquence de la réaction directe que l'hydrogène exerce sur les carbures éthyléniques à la température rouge, réaction démontrée par mes expériences (1). En effet, la décomposition de l'amylène en butylène, acétylène et hydrogène engendre une certaine quantité d'hydrogène qui réagit, d'une part, sur l'amylène non décomposé, pour le changer partiellement en hydrure d'amylène,

$$\underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}} + H^2 = \underbrace{C^{10}H^{12}}_{\text{Hydrure d'amylène.}},$$

et d'autre part sur le butylène, pour constituer l'hydrure de butylène,

$$\underbrace{C^{8}H^{8}}_{\text{Butylène.}} + H^2 = \underbrace{C^{8}H^{10}}_{\text{Hydrure de butylène.}}.$$

De même le propylène, formé par la destruction consécutive d'une portion de butylène, avec dégagement d'hy-

(1) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 431 (1866).

drogène, passe en partie à l'état d'hydrure de propylène, sous l'influence dudit hydrogène :

$$\underbrace{C^6H^6}_{\text{Propylène.}} + H^2 = \underbrace{C^6H^8}_{\text{Hydrure de propylène.}}.$$

L'éthylène, dérivé consécutif engendré par la même chaîne de réactions, passe en partie à l'état d'hydrure d'éthylène, sous une influence analogue, comme je l'ai démontré par des expériences directes :

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} + H^2 = \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}}.$$

Mais aucune de ces réactions n'est complète, comme l'observation le prouve ; ce qui s'explique par les raisons exposées tout à l'heure en parlant de l'hydrure d'amylène, c'est-à-dire à cause de l'existence d'une décomposition inverse et limitée.

En définitive, les carbures éthyléniques et les carbures forméniques devront fournir les mêmes produits sous l'influence de la température rouge, soit parce que l'hydrogène engendré dans une première réaction transforme partiellement les carbures éthyléniques en carbures forméniques, soit parce que les carbures forméniques se décomposent partiellement en hydrogène et carbures éthyléniques : réactions inverses entre lesquelles s'établit un certain équilibre.

Attachons-nous maintenant plus spécialement à la formation simultanée des homologues. D'après les explications qui précèdent, la formation de l'acétylène est le nœud du problème. C'est sous cette forme que reparaît le résidu forménique qui doit être éliminé, lorsqu'un homologue se change dans son homologue inférieur. L'acétylène, en effet, se manifeste dans toutes les métamorphoses pyrogé-

nées, accomplies sous l'influence prolongée de la chaleur rouge.

4° *Dérivés pyrogénés par réactions secondaires.* — Une remarque essentielle trouve ici sa place : la production de l'acétylène devient l'origine de toute une série de complications spéciales, et qui sont dues aux réactions propres dudit acétylène. En effet, au fur et à mesure que ce carbure prend naissance, et surtout si l'action de la température rouge est prolongée pendant un temps considérable, une portion de l'acétylène se change en benzine, laquelle réagit à son tour sur l'éthylène et ses homologues pour donner naissance à une certaine quantité de naphtaline, d'anthracène, etc. L'acétylène réagit aussi directement sur l'éthylène, sur ses homologues, et plus généralement sur la plupart des carbures en présence desquels il se trouve, comme je l'ai reconnu dans mes expériences (1). Toute une suite de réactions et de composés secondaires, conformes aux faits développés dans un des Mémoires précédents (p. 5, 39, 47), se manifestent ainsi.

J'ai développé avec quelque détail la transformation de l'hydrure d'amylène et celle de l'amylène dans leurs homologues, parce que les mêmes explications s'appliquent à une infinité de métamorphoses semblables, opérées sous l'influence de la température rouge.

Il suffira de rappeler la production des carbures benzéniques. En effet, le changement des carbures benzéniques, $C^{2n}H^{2n-6}$, en leurs homologues inférieurs, sous l'influence de la température rouge, a été développé dans l'un des Mémoires précédents (p. 131, 138, 140). On a vu que ce changement repose également sur la transformation du résidu forménique en acétylène. Seulement, dans le cas des carbures benzéniques, l'acétylène, au lieu d'apparaître à

(1) *Annales de Chimie*, 4e série, t. IX, p. 466.

l'état de liberté, comme dans le cas des carbures forméniques et éthyléniques, l'acétylène, dis-je, demeure combiné à peu près en totalité avec le résidu benzénique formé simultanément ; le tout constitue soit la naphtaline, soit l'anthracène :

$$\underbrace{2C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{[C^{12}H^4(C^2H)]^2}_{\text{Anthracène.}} + 3H^2,$$

$$\underbrace{4C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{C^{12}H^4[(C^2H)^2]^2}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{3C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + 3H^2.$$

J'ai développé plus haut ces transformations (p. 131 et 133). Elles expliquent pourquoi l'acétylène n'apparaît qu'à l'état de traces, souvent presque insensibles, dans la destruction des carbures benzèniques, $C^{2n}H^{2n-6}$; tandis qu'il se manifeste en proportion parfois considérable dans la destruction des carbures forméniques et éthyléniques.

On voit par là l'enchaînement nécessaire des réactions pyrogénées et leur complication indéfinie. Mais en même temps on voit comment il est facile de ramener toute cette complication à quelques relations simples, générales, établies par expérience.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR LES PROPRIÉTÉS OXYDANTES DES HOMOLOGUES DE LA BENZINE ;

Par M. BERTHELOT.

J'ai observé que plusieurs des carbures volatils du goudron de houille ont la propriété de décolorer l'indigo, comme le fait l'essence de térébenthine.

Cette propriété est surtout marquée dans le toluène,

ainsi que je m'en suis assuré sur un échantillon très-pur préparé par M. Coupier.

Il suffit d'agiter avec ce carbure une solution très-étendue et tiède d'indigo pour la voir bientôt se décolorer. L'action est sensiblement plus lente qu'avec l'essence de térébenthine.

La benzine possède la même propriété, mais à un degré très-faible. Son action est lente, quoique facile à reconnaître dans des épreuves faites par comparaison avec des solutions très-étendues d'indigo, abandonnées à la lumière, dans des fioles ouvertes, et sous les mêmes conditions.

Le cumolène, le xylène, le styrolène se comportent comme des corps intermédiaires entre la benzine et le toluène.

Au contraire, la naphtaline ne m'a paru exercer absolument aucune action oxydante à l'égard de l'indigo.

Ces résultats ne sont pas sans importance, si l'on veut se rendre compte de l'action physiologique exercée par les huiles du goudron de houille, soit au simple contact, soit à l'état de vapeurs.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

ACTION DU POTASSIUM SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE;

Par M. BERTHELOT.

On admet, en général, que les carbures d'hydrogène ne sont pas attaqués par les métaux alcalins, et on a même employé ceux-ci pour purifier les carbures, en raison de l'action que les métaux alcalins exercent sur les produits oxygénés.

Cependant, j'ai observé récemment que l'acétylène est attaqué très-énergiquement par le potassium et le sodium, avec formation d'acétylures alcalins, et j'ai rattaché par une même théorie la constitution de ces composés et celle

des combinaisons que l'acétylène forme avec un grand nombre de solutions métalliques (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 403 et 410). Mon attention s'étant trouvée ainsi portée sur les actions réciproques des métaux alcalins et des carbures, je n'ai pas tardé à reconnaître qu'un grand nombre de carbures sont attaqués par le potassium, avec formation de combinaisons particulières. Tels sont :

1° Le cumolène, $C^{18}H^{12}$, contenu dans le goudron de houille;

2° Le carbure liquide de même origine, volatil vers 180 degrés (cymène $= C^{20}H^{14}$, *voir* p. 199);

3° La naphtaline, $C^{20}H^{8}$;

4° Le phényle, $C^{24}H^{10}$;

5° L'anthracène, $C^{28}H^{10}$;

6° Le rétène, $C^{36}H^{18}$;

7° L'acénaphtène, $C^{24}H^{10}$, nouveau carbure cristallisé que j'ai découvert dans le goudron de houille (*voir* ce volume, p. 226 et 234); etc.

8° Le styrolène donne lieu à des phénomènes spéciaux, savoir : un commencement d'attaque, suivi par le changement du carbure en métastyrolène (susceptible de reproduire le styrolène par distillation).

Tous ces corps sont des carbures pyrogénés, très-riches en carbone et pauvres en hydrogènes.

Les réactions que je viens d'énumérer sont surtout nettes avec le potassium. Le sodium n'agit que faiblement et d'une manière équivoque sur les mêmes carbures. Cependant le styrolène est altéré sous l'influence du sodium, comme sous celle du potassium.

Les composés qui prennent naissance, dans la réaction du potassium sur les carbures pyrogénés, sont formés en vertu de deux phénomènes essentiellement distincts.

1° Tantôt ils sont obtenus *par addition*, et sans aucun dégagement gazeux; ce qui arrive notamment avec la

naphtaline et le cumolène. Les nouveaux composés, traités par l'eau, se décomposent en reproduisant, au lieu et place du carbure primitif, un carbure nouveau qui en diffère par une addition d'hydrogène.

2° Tantôt, au contraire, les composés potassés sont obtenus *par substitution*, et avec dégagement d'hydrogène, ce qui arrive, par exemple, avec l'acétylène et avec l'acénaphtène. Les nouveaux composés, traités par l'eau, reproduisent alors le carbure primitif.

Je me bornerai à décrire aujourd'hui le composé naphtalique, tous les autres pouvant être préparés et purifiés de la même manière.

Dans un tube fermé par un bout, on introduit de la naphtaline et un fragment de potassium; on chauffe, de façon à fondre le tout. Aussitôt le potassium s'enveloppe d'une croûte noirâtre; on écrase cette croûte avec une baguette, pour renouveler le contact. On parvient ainsi, peu à peu, à transformer presque entièrement le potassium.

La réaction s'opère sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire *par addition*. J'ai vérifié ce fait essentiel de la manière suivante : J'introduis le carbure et le métal alcalin dans un tube de verre fermé par un bout, puis j'effile l'autre bout et je recourbe l'effilure, de façon à l'engager dans une éprouvette remplie de mercure. Je fais bouillir la naphtaline pendant une heure environ, sans obtenir d'autres gaz que ceux qui étaient renfermés primitivement dans le tube : pas une trace d'hydrogène ne se dégage.

Quand on a transformé une certaine quantité de potassium dans le composé noir, en procédant comme il a été dit dans l'avant-dernier alinéa, on fait alors bouillir la masse avec de la benzine, pour dissoudre l'excès de naphtaline, et on obtient à la fin une poudre noire, qui contient toujours une certaine proportion de potassium libre. En faisant, autant que possible, abstraction de ce dernier, la formule de la substance se rapproche de $C^{20}H^{8}K^{2}$.

L'eau la décompose (1), avec production de potasse et d'un carbure liquide, l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$,

$$C^{20}H^{8}K^{2} + 2H^{2}O^{2} = C^{20}H^{10} + 2KHO^{2};$$

mais ce corps est mélangé avec un peu de naphtaline, retenue mécaniquement dans le composé potassique.

Dans le cas où l'action du potassium sur la naphtaline a été opérée sans ménagement et avec surchauffe partielle, on obtient un nouveau carbure, rouge-brunâtre, presque fixe, extrêmement peu soluble dans les divers dissolvants (alcool, éther, benzine, toluène), auxquels il communique cependant une forte teinte orangée et une fluorescence excessivement caractérisée. Ce carbure rappelle à certains égards le *chrysogène* de M. Fritzsche. Cependant sa teinte est plus foncée; il ne m'a pas paru aussi sensible à l'action de la lumière et il ne cristallise pas d'une façon aussi nette. C'est évidemment un produit d'altération de la naphtaline.

Le cumolène est attaqué par le potassium, comme la naphtaline, avec formation d'un cumolénure alcalin d'un noir bleuâtre, toujours sans dégagement d'hydrogène : ce cumolénure répond probablement à la formule $C^{18}H^{12}K^{2}$.

Je ne m'étendrai pas davantage aujourd'hui sur ces curieuses combinaisons, qui partagent en général les propriétés explosives des composés acétylométalliques, ni sur le rôle qu'elles me paraissent appelées à jouer, comme intermédiaires dans les réactions. Cependant je signalerai leurs relations avec les composés bleus qui se forment dans la réaction des métaux alcalins sur les corps chlorés et bromés. Les derniers composés ont été observés par un grand nombre de savants, et notamment par M. Bouis, dans ses

(1) Cette décomposition doit être effectuée sur de petites quantités et sous une forte couche de benzine, pour éviter les inflammations et explosions. On ajoute à l'avance du mercure dans les tubes, afin de transformer autant que possible le potassium libre en un amalgame, dont la réaction sur l'eau est plus tranquille.

recherches sur l'alcool caprylique. J'ai moi-même reconnu un composé du même genre dans la préparation de l'éthylbenzine (éthylphényle). Ces corps renferment à la fois les éléments hydrocarbonés et ceux des bromures ou des chlorures alcalins, associés aux métaux alcalins eux-mêmes; traités par l'eau, s'ils sont exempts de métaux libres, ils s'y dissolvent sans dégagement gazeux, etc.

Le tableau suivant montre l'étroite parenté qui existe entre ces substances :

Acétylène...	C^4H^2	Hydrure d'acétylène.........	C^4H^2, H^2
Acétylure...	C^4HNa	Chlorure d'argentacétyle.....	$C^4HAg, AgCl$ ou $(C^4HAg^2)Cl$
Naphtaline..	$C^{20}H^8$	Hydrure de naphtaline.......	$C^{20}H^8, H^2$
		Kaliure de naphtaline.......	$C^{20}H^8, K^2$
Caprylène...	$C^{16}H^{16}$	Hydrure de caprylène........	$C^{16}H^{16}, H^2$
		Chlorure de natrocapryle....	$C^{16}H^{15}Na, NaCl$ ou $(C^{16}H^{15}Na^2)Cl$
Cumolène..	$C^{18}H^{12}$	Kaliure de cumolène........	$C^{18}H^{12}, K^2$?
Éthylbenzine	$C^{16}H^{10}$	Bromure de natronéthylbenzine	$C^{16}H^9Na, NaBr$ ou $(C^{16}H^9Na^2)Br$

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR LES ÉTATS ISOMÉRIQUES DU STYROLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

La formule $C^{16}H^8$ représente deux carbures obtenus par des voies différentes, l'un extrait du styrax, dans lequel il préexiste, l'autre produit par la décomposition des cinnamates, et que j'ai reproduit synthétiquement par la réaction de l'éthylène sur la benzine (p. 7). L'identité des deux carbures avait été d'abord mise en doute, parce que l'on avait cru remarquer que le premier se transformait plus aisément que le second en un polymère (métastyrolène). Mais depuis, d'autres chimistes (1) ont pensé que cette

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 635 (1861).

différence n'était pas réelle, les deux corps étant tout à fait identiques.

Mes recherches sur le styrolène m'ont conduit à examiner de nouveau cette question. Les propriétés chimiques les plus générales des deux carbures sont en effet les mêmes : les actions des acides sulfurique et nitrique, celles du brome, de l'iode, celle même de l'iodure de potassium ioduré ne manifestent aucune différence. Cependant il me paraît incontestable que le carbure du styrax offre une aptitude plus marquée à se changer en polymères sous l'influence de la chaleur et des réactifs. J'ai observé, par exemple, que la transformation polymérique, opérée dans la réaction de l'iode sur le styrolène pyrogéné (dérivé de l'éthylène et de la benzine), est quelquefois précédée par l'apparition transitoire de cristaux d'iodure de styrolène; toutefois, en général, cette transformation est immédiate. Voici, d'ailleurs, des caractères plus décisifs qui distinguent ces deux carbures :

1° Le carbure des cinnamates est privé de pouvoir rotatoire, tandis que le carbure du styrax dévie de 3 degrés la teinte de passage ($l = 100^{mm}$).

On retrouve ici le contraste ordinaire entre le principe produit sous l'influence de la végétation et son isomère artificiel. L'existence du pouvoir rotatoire, dans un carbure aussi simple que le styrolène et qui joue, d'après mes recherches, un tel rôle dans la génération synthétique de la série aromatique, mérite d'être remarquée.

2° Les deux carbures mêlés avec l'acide sulfurique concentré, dans les mêmes proportions (3 parties en poids du carbure pour 4 parties d'acide), dégagent des quantités de chaleur inégales et qui sont entre elles comme 3 : 4, le plus fort dégagement (30000 calories environ pour 1 équivalent, $C^{16}H^{8} = 104$ gr.) répondant au carbure du styrax.

En résumé, le carbure du styrax est doué du pouvoir rotatoire; il est plus altérable; il dégage plus de chaleur en

éprouvant la transformation polymérique. Tandis que le carbure des cinnamates est optiquement inactif, moins altérable et dégage moins de chaleur. C'est une nouvelle preuve de la corrélation que j'ai cherché à établir entre ces trois propriétés (1).

J'ai fait également quelques recherches comparatives sur les polymères du styrolène, tels qu'ils peuvent être obtenus dans trois conditions différentes, à savoir : l'action de la chaleur, l'action du potassium et l'action de l'acide sulfurique.

Les deux premiers sont tout à fait identiques : soumis à la distillation, ils reproduisent vers 300 degrés le styrolène primitif.

Au contraire, les polymères produits par l'acide sulfurique distillent en partie sans décomposition et ne reproduisent pas le styrolène. Ces derniers polymères se comportent, d'ailleurs, comme un mélange de plusieurs carbures distincts, savoir : le *distyrolène*, volatil un peu au-dessus de 300 degrés, et les autres polymères, plus condensés et moins volatils. Ces résultats sont comparables à la transformation de l'essence de térébenthine ou à celle de l'amylène en polymères, sous l'influence de l'acide sulfurique.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR LES CARACTÈRES DE LA BENZINE ET DU STYROLÈNE COMPARÉS AVEC CEUX DES AUTRES CARBURES D'HYDROGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

Ayant eu occasion de rechercher et de caractériser de petites quantités de benzine et de styrolène, je crois utile

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 349 et 359.

de dire comment j'ai opéré, en tirant parti à la fois des réactions connues de ces carbures et de quelques réactions nouvelles; j'y joindrai plusieurs résultats généraux, relatifs à l'action des réactifs sur les diverses classes de carbures d'hydrogène.

I. *Benzine.*

Les caractères les plus certains de la benzine sont les suivants, tirés de l'action de la chaleur, des corps halogènes et des acides.

1° *Point d'ébullition,* 80°,5. — Ce point indique le degré de volatilité, au voisinage duquel la benzine doit être recherchée parmi les produits de distillation. La mise en jeu de cette propriété peut être combinée utilement avec l'action de l'acide sulfurique, pour isoler la benzine des autres carbures auxquels elle est mélangée.

2° *Action de la chaleur.* — La benzine, chauffée en vase scellé à 200, 300, 400 degrés pendant plusieurs heures, n'éprouve aucun changement; tandis que le styrolène, l'essence de térébenthine et plusieurs des carbures contenus dans l'huile de goudron de houille brute sont changés, au moins en partie, en polymères, sous l'influence prolongée d'une température de 200 à 250 degrés.

3° *Action de l'iode.* — L'iode libre est sans action sur la benzine, même bouillante; tandis qu'il attaque à froid le styrolène et plusieurs des carbures contenus dans l'huile de goudron de houille brute, même lavée aux alcalis et aux acides étendus. On sait aussi combien est violente l'attaque du térébenthène par l'iode. Dans la plupart des cas, l'action de l'iode donne lieu non-seulement à des polymères, mais aussi à la formation de l'acide iodhydrique et de produits iodés particuliers.

Ces faits peuvent être utilisés dans l'analyse. A cet effet, on dissout dans les carbures, peu à peu et avec ménagement, le tiers ou la moitié de leur poids d'iode. On chauffe

légèrement. Au bout de quelque temps, on agite la masse avec une solution de soude, ou mieux d'acide sulfureux, lequel donne lieu à des séparations plus nettes. Les carbures décolorés sont ensuite soumis à la distillation : la benzine, la naphtaline, le phényle, et plus généralement les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, et benzéniques, $C^{2n}H^{2n-6}$, subsistent sans altération; tandis que la plupart des autres carbures sont détruits ou changés en produits fixes, c'est-à-dire qu'ils ne reparaissent plus parmi les produits très-volatils des distillations. Observons cependant que l'action de l'iode est souvent incomplète et, dans tous les cas, moins étendue que celle de l'acide sulfurique; car l'iode respecte divers carbures altérables par ce dernier acide, les carbures éthyléniques, par exemple (*voir* aussi p. 235 de ce volume).

4° *Action du brome.* — Le brome attaque instantanément la plupart des carbures, autres que les forméniques; mais il n'agit que lentement sur la benzine. La benzine, en effet, mélangée avec le brome, puis agitée aussitôt avec une solution alcaline diluée, se retrouve à peu près inaltérée. Cette propriété peut donc être utilisée pour séparer la benzine des autres corps de même volatilité que ce carbure, lorsque lesdits corps sont attaquables par le brome.

Il suffit, après avoir agité le mélange avec du brome, de le traiter *aussitôt* par une solution alcaline, puis de procéder à une distillation consécutive; en procédant ainsi, la benzine distille d'abord, dans un état de pureté à peu près complet, attendu que les produits bromés dérivés des autres carbures sont beaucoup moins volatils que les carbures qui leur donnent naissance. Mais l'inaltérabilité de la benzine par le brome n'étant pas absolue, cette méthode de séparation demande quelque précaution pour être mise en œuvre.

5° *Action du chlore.* — Cette action ne peut pas être employée comme moyen de séparation; mais, appliquée à

la benzine déjà purifiée, elle donne lieu à des phénomènes très-caractéristiques. On sait, en effet, par les travaux de Mitscherlich, que la benzine, introduite dans une atmosphère de chlore, s'y combine, sous l'influence de la lumière solaire, avec formation d'un chlorure cristallisé, $C^{12}H^6Cl^6$. A l'exception du toluène, il n'existe guère d'autre carbure liquide et très-volatil qui donne lieu à un composé analogue. Pour observer ce caractère, il suffit d'introduire deux ou trois gouttes de benzine au plus dans un flacon de 250 à 300 centimètres cubes, rempli de chlore sec, et d'exposer le tout au soleil. Au bout d'un temps qui varie avec l'intensité de la radiation, et qui peut être de quelques heures, si celle-ci est faible, le flacon se décolore presque complétement, et le liquide se transforme en cristaux caractéristiques. On peut en vérifier la forme soit à l'œil nu, soit au microscope, les dissoudre et les faire recristalliser dans l'alcool, etc. La formation de ce chlorure ne réussit bien qu'avec la benzine déjà rectifiée et presque pure, les carbures étrangers pouvant soit dissoudre les cristaux, soit en prévenir la production.

6° *Action des métaux alcalins et des alcalis.* — Cette action est nulle sur la benzine et sur la plupart des carbures d'hydrogène liquides, tandis qu'elle détruit ou transforme la plupart des principes oxygénés. Je rappellerai également les composés dérivés du potassium et des carbures pyrogénés solides, ainsi que le cumolénure de potassium, composés décrits à la page 156.

7° *Action des hydracides.* — Les acides chlorhydrique et bromhydrique, en solution aqueuse saturée, sont sans action sur la benzine, soit à froid, soit à 100 degrés. Mais ces mêmes hydracides, le second surtout, se combinent aisément aux carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$; acétyléniques, $C^{2n}H^{2n-2}$; camphéniques, $C^{2n}H^{2n-4}$, etc. Ils les changent en chlorhydrates ou en bromhydrates, peu ou point volatils.

Au contraire, ces deux hydracides respectent les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, et benzéniques, $C^{2n}H^{2n-6}$.

C'est encore là le point de départ d'un procédé de séparation entre les diverses classes de carbures. Cependant ce procédé ne donne pas lieu à des séparations absolues, la combinaison des premiers carbures avec les hydracides étant en général incomplète.

L'action de l'acide iodhydrique à 100 degrés sur la benzine est à peu près nulle, aussi bien que sur les carbures forméniques; tandis que ce même acide iodhydrique forme avec les carbures éthyléniques et acétyléniques, à 100 degrés, des combinaisons analogues à celles des autres hydracides.

J'ajouterai encore que les réactions de l'acide iodhydrique sur les carbures ne sont pas exactement les mêmes que celles des autres hydracides. Dès 100 degrés, il exerce une action hydrogénante sur un grand nombre de carbures pyrogénés et notamment sur l'acénaphtène et sur la naphtaline. Les homologues de la benzine eux-mêmes manifestent un commencement de réaction dans le même sens.

Enfin, si l'on porte la température jusqu'à 275 degrés, les carbures benzéniques et tous les carbures en général, à l'exception des carbures saturés, $C^{2n}H^{2n+2}$, sont attaqués par l'acide iodhydrique (1).

8° *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Cet acide, agité à froid avec la benzine, est sans aucune action sur elle; tandis qu'il attaque et change soit en polymères, soit en acides conjugués, les carbures éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$; acétyléniques, $C^{2n}H^{2n-2}$; camphéniques, $C^{2n}H^{2n-4}$, etc. Les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, sont également inaltérables par cet acide, et les homologues de la benzine ou carbures benzéniques, $C^{2n}H^{2n-6}$, ne sont que difficilement attaqués. Cependant l'acide sulfurique monohydraté dissout peu à

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p.

peu la plupart des carbures pyrogénés, tels que la naphtaline, le phényle, l'acénaphtène et même les carbures benzéniques. Ces derniers résistent d'autant moins que leur équivalent est plus élevé.

On sait que la purification des huiles légères de houille dans l'industrie repose sur cette résistance relative des carbures benzéniques à l'action de l'acide sulfurique.

Dans la recherche de la benzine, et pour opérer la séparation entre ce carbure et ceux des autres séries, on agite le mélange des hydrocarbures volatils avec son volume d'acide sulfurique monohydraté, on sépare la couche qui surnage au bout de quelque temps, et on la distille. Dans le cas où la séparation entre l'acide et le carbure s'effectue mal, on agite la masse avec huit à dix fois son volume d'eau; au besoin on ajoute à cette eau une solution alcaline; enfin, il est parfois nécessaire de chauffer doucement les liqueurs, après ces additions.

Dans tous les cas, la distillation est indispensable, parce que le mélange d'hydrocarbures qui a subi l'action de l'acide sulfurique, renferme maintenant, à côté de la benzine inaltérée (et de ses homologues) (1), les polymères des carbures des autres séries, polymères beaucoup moins volatils que leurs générateurs. Il contient également certains composés d'acide sulfurique et de carbures, retenus en dissolution par les carbures inattaqués.

9° *Action de l'acide sulfurique fumant.* — L'acide sulfurique fumant attaque tous les carbures, à l'exception des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, surtout avec le concours d'une douce chaleur. Tantôt il se forme par là des polymères; tantôt le carbure est oxydé, avec production d'acide sulfureux et de matières noires; tantôt, enfin, le carbure se dissout régulièrement dans l'acide sulfurique fumant.

C'est ce qui arrive notamment avec la benzine et ses

(1) Les carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, sont également respectés.

homologues. La dissolution sulfurique de benzine, après quelques heures de repos, peut être étendue d'eau sans rien précipiter : la liqueur contient maintenant de l'acide benzinosulfurique, corps fort stable, dont la plupart des sels sont solubles, etc. L'action de l'acide sulfurique fumant fournit donc de nouveaux caractères pour reconnaître et isoler la benzine.

10° *Action de l'acide azotique fumant.* — Cet agent attaque à froid et plus ou moins violemment la plupart des carbures d'hydrogène, à l'exception des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, et des carbures éthyléniques les plus simples, $C^{2n}H^{2n}$; dès que l'on arrive à l'amylène et aux carbures éthyléniques supérieurs, ceux-ci mêmes sont oxydés.

L'action de l'acide azotique fumant sur la benzine est très-caractéristique, en raison de la formation de la série des dérivés spécifiques suivants : nitrobenzine, aniline, matières colorantes. Cette formation peut être réalisée, alors même que la benzine est mélangée avec des quantités considérables des autres carbures.

Voici comment j'opère, pour donner à ces réactions de la benzine le maximum de sensibilité.

On prend quelques gouttes du carbure dans lequel on suspecte la présence de la benzine, et on les mélange peu à peu avec quatre fois leur volume d'acide azotique fumant, dans un tube fermé par un bout et plongé dans l'eau froide. On secoue vivement ; la benzine pure se dissout aisément dans ces conditions. On abandonne le tout pendant un quart d'heure.

Cela fait, on étend la liqueur de 10 volumes d'eau environ : la nitrobenzine se sépare, avec son odeur caractéristique d'amandes amères. On agite alors toute la masse avec la moitié de son volume d'éther ordinaire, afin de séparer la nitrobenzine de la liqueur acide, ce que l'éther exécute très-exactement, en recueillant jusqu'aux moindres traces de nitrobenzine.

On décante l'éther avec une pipette et on le filtre, afin de l'isoler plus complétement de la liqueur acide. L'éther est placé dans une petite cornue tubulée et distillé rapidement, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une seule goutte de liqueur dans la cornue : cette goutte contient toute la nitrobenzine. Il faut s'arrêter alors, afin d'éviter de volatiliser celle-ci.

Dans la cornue on introduit 1 à 2 centimètres cubes d'acide acétique à 8 degrés et une pincée de limaille de fer, et on chauffe le tout sur une flamme excessivement faible, de façon à n'opérer qu'une distillation très-lente. On recueille le produit distillé, qui renferme maintenant de l'aniline, mêlée avec un peu d'acide acétique. Quand le liquide de la cornue est évaporé presque à sec, on verse dans celle-ci 2 ou 3 centimètres cubes d'eau, et on reprend la distillation, en évitant avec le plus grand soin toute projection ou entraînement de quelque parcelle de sel de fer.

Les liqueurs distillées sont réunies : dans le cas où l'aniline s'en sépare à l'état liquide, on peut essayer sur elle directement l'action d'une solution aqueuse étendue de chlorure de chaux. Mais si la proportion d'aniline est très-faible, elle demeure dissoute, et la présence de l'acide acétique empêche la réaction. Dans ce cas, j'ajoute à la liqueur une parcelle de chaux éteinte, je filtre, je vérifie l'alcalinité de la liqueur filtrée, et j'essaye celle-ci par la solution aqueuse étendue de chlorure de chaux : cette solution doit être faite à froid et filtrée. On opère la mélange des deux liqueurs dans une soucoupe de porcelaine, afin de mieux voir la teinte bleue.

Toutes ces précautions sont un peu minutieuses; mais elles donnent aux réactions une sensibilité extraordinaire. On en jugera par les chiffres suivants :

Ayant mêlé 2 parties de benzine avec 100 parties d'hy- re d'hexylène purifié, j'ai pris 1 centimètre de la eur, et je lui ai fait subir la série des traitements ci-

dessus; j'ai obtenu très-nettement la couleur bleue finale.

Cette même épreuve, appliquée aux pétroles volatils vers 80 degrés et non purifiés par l'acide azotique, fournit également les caractères de la benzine.

Dans une autre expérience, j'ai opéré sur le produit brut, provenant de la transformation par la chaleur de 10 centimètres d'acétylène gazeux en polymères, produit qui renferme au plus 5 à 6 milligrammes de benzine : j'ai traité ce produit par l'acide azotique fumant, dans la cloche courbe même où s'était opérée la transformation et à laquelle il était demeuré adhérent : j'ai obtenu successivement la nitrobenzine, l'aniline, puis la couleur bleue, avec une grande intensité.

Parmi les caractères que je viens de présenter, la distillation, l'action de l'iode et celle de l'acide sulfurique sont surtout propres à isoler la benzine; tandis que l'action du chlore et celle de l'acide azotique (avec les transformations consécutives) sont éminemment propres à la caractériser ensuite.

II. *Styrolène.*

Voici les caractères principaux qui peuvent servir soit à isoler ce carbure, soit à le distinguer. Ils s'appliquent au carbure du styrax, comme à celui de l'acide cinnamique ou du goudron de houille, et en général au styrolène d'origine pyrogénée. Je les ai également vérifiés sur le styrolène qui résulte de la combinaison de la benzine avec l'éthylène.

1° *Point d'ébullition*, 145 degrés.

2° *Action de la chaleur.* — On sait que le styrolène, chauffé en vase scellé à 200 degrés pendant quelques heures, se change en un polymère résineux (métastyrolène), et que ce polymère, distillé brusquement, reproduit le styrolène. La dernière métamorphose s'opère entre 300 et 320 degrés.

J'ai vérifié que ces caractères s'appliquent également au styrolène mélangé avec d'autres carbures. Ainsi, ayant mêlé $0^{gr},5$ de styrolène avec 10 centimètres cubes de toluène, j'ai chauffé le tout à 200 degrés, dans un tube scellé. Le liquide, distillé ensuite, a laissé un résidu résineux, représentant à peu près la totalité du styrolène; et ce résidu, chauffé à 320 degrés, a régénéré le styrolène avec toutes ses propriétés. Je montrerai plus loin (p. 197) l'application de cette propriété spécifique à la recherche du styrolène dans les liquides pyrogénés.

3° *Action de l'iode.* — L'iode libre se dissout abondamment dans le styrolène; en même temps, il se produit un vif dégagement de chaleur, et parfois un peu d'acide iodhydrique. La masse, reprise par une solution étendue de soude, ou mieux d'acide sulfureux, ne reproduit plus de styrolène (si l'action de l'iode a été suffisante), mais à sa place un polymère incolore, de consistance résineuse.

4° *Action du brome.* — Le brome attaque vivement le styrolène. Si l'on refroidit la masse, avec la précaution d'ajouter le brome par petites parties, on obtient un bromure cristallisé, qui est décrit dans les traités. Cette réaction réussit également lorsque le styrolène est mêlé avec 2 ou 3 parties de benzine; le produit, purifié par l'agitation avec une solution alcaline, demeure liquide, parce que le bromure est dissous dans la benzine inattaquée; mais le composé apparaît, à la suite de l'évaporation spontanée de celle-ci. Cependant, lorsque le styrolène est mêlé avec des carbures altérables par le brome, la formation du bromure cristallisé ne peut plus être obtenue d'une manière assurée.

5° *Action du chlore.* — Le chlore gazeux attaque le styrolène, avec formation d'un liquide particulier, réaction très-différente de celle qu'il exerce sur la benzine.

6° *Action des alcalis.* — Nulle.

7° *Métaux alcalins.* — Ils changent le styrolène en po-

·· chaleur (*voir* p. 156). Ce polymère · styrolène.

l iodure de potassium ioduré. — Ayant obquelle énergie l'iode agit sur le styrolène, j'ai ... modérant cette réaction on pourrait obtenir une ..son. J'ai réussi, en effet, en opérant avec une solu-concentrée d'iode dans l'iodure de potassium. Cette so-tion doit être telle, qu'elle ne précipite pas par l'eau. Il suffit d'introduire dans un tube fermé par un bout une goutte de styrolène et 1 centimètre cube de cette liqueur, d'agiter le tout pendant quelques instants à froid, puis d'étendre la liqueur de 5 à 6 volumes d'eau, pour voir se séparer un iodure de styrolène en beaux cristaux. Cet iodure se maintient pendant quelque temps; il n'est pas détruit par une solution étendue de soude ou d'acide sulfureux, lesquelles éliminent l'iode libre. Cependant c'est un corps peu stable; soit isolé, soit en présence de l'eau mère au sein de laquelle il a pris naissance, il ne tarde pas à se détruire, en perdant son iode et en se changeant en un polymère résineux. Ces changements ont lieu en quelques heures. La même transformation s'effectue instantanément, lorsqu'on chauffe l'iodure de styrolène sur une lame de platine; puis le polymère s'enflamme et brûle sans résidu.

L'iodure de styrolène se dissout aisément dans l'éther et dans les liquides; mais il ne peut plus être régénéré par l'évaporation spontanée de ces dissolutions, à moins que le dissolvant ne soit à peu près saturé. En général, on obtient à sa place les polymères résineux. Aussi l'iodure de styrolène ne peut-il être obtenu qu'avec du styrolène pur ou à peu près (*voir* aussi p. 10).

Ce composé est extrêmement caractéristique du styrolène, tant par sa cristallisation que par sa destruction spontanée consécutive. Je n'ai rencontré aucun carbure qui donnât naissance à un composé cristallisé analogue, sous l'influence de l'iodure de potassium ioduré. Cependant ce

réactif attaque également l'essence de térébenthine et divers carbures contenus dans les huiles légères de houille, avant leur purification par l'acide sulfurique concentré (mais après qu'on les a lavées avec des solutions alcalines concentrées et des solutions acides diluées); il se forme par là des produits iodés et des polymères spéciaux, tous liquides, isolables par l'action de l'acide sulfureux, mais dont aucun ne cristallise.

9° *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Cet acide transforme immédiatement et entièrement le styrolène en polymères fixes ou volatils au-dessus de 300 degrés, avec un vif dégagement de chaleur.

10° *Action de l'acide azotique fumant.* — Ce acide attaque vivement le styrolène à froid, mais il laisse quelque peu de substance résineuse indissoute. La dissolution étendue d'eau laisse, après quelques instants, précipiter une matière nitrée résineuse, que l'éther dissout *incomplétement.* Distillée avec de l'eau, cette matière fournit quelque peu d'un liquide, analogue à la chloropicrine; mais la presque totalité demeure dans la cornue, sous la forme d'une résine fixe et visqueuse. Le même produit, distillé lentement avec de l'acide acétique et du fer, fournit une liqueur jaunâtre, qui ne donne aucune des réactions colorantes de l'aniline. La formation de ces résines nitrées, en partie insolubles dans l'éther et fixes, distingue à première vue le styrolène des carbures benzéniques; mais elle se présente aussi avec divers autres carbures, tels que les polymères de l'acétylène et les dérivés de la distillation des cinnamates, moins volatils que le styrolène.

Tels sont les principaux caractères du styrolène. Ceux qui permettent de l'isoler sont : la distillation et la transformation polymérique par la chaleur, l'influence prolongée d'une température de 200 degrés, suivie d'une régénération du styrolène par distillation et sous l'influence brusque d'une température de 300 degrés, comme il a été dit plus

haut (*voir* aussi p. 197). Au contraire, l'action de l'iode, celle du brome et surtout celle de l'iodure de potassium ioduré sont caractéristiques du styrolène, une fois qu'il est isolé.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR LES COMBINAISONS DE L'ACIDE PICRIQUE AVEC LES CARBURES D'HYDROGÈNE, ET SUR LEUR EMPLOI DANS L'ANALYSE;

Par M. BERTHELOT.

On sait que M. Fritzsche a découvert l'existence de composés particuliers, formés par l'union de l'acide picrique avec divers carbures d'hydrogène. Dans le cours de mes recherches sur les actions réciproques des carbures d'hydrogène, j'ai fait un grand usage de ces composés, en tant que moyens de reconnaissance et de séparation; c'est pourquoi, comme suite à la publication de ces recherches, je crois utile de donner avec détail les observations que j'ai faites sur les propriétés de ces combinaisons, sur leur mode de formation et sur les conditions, parfois très-délicates, dans lesquelles je me suis placé pour rendre cette formation spécifique, et les essais d'analyse comparables entre eux.

Afin d'éviter toute confusion dans l'exposition de faits nombreux et minutieux, je partagerai ce Mémoire en quatre parties, savoir :

1° Description des procédés que j'ai employés pour préparer les composés d'acide picrique et de carbures;

2° Caractères de ces composés;

3° Marche suivie dans la reconnaissance des carbures d'hydrogène;

4° Séparation des carbures au moyen de l'acide picrique.

Dans le cours de ces descriptions, et pour les compléter, je signalerai également quelques résultats fournis par un

nouveau réactif nitré très-remarquable, que M. Fritzsche a obtenu au moyen de l'anthracène, et dont il a bien voulu m'enseigner l'emploi et me communiquer un échantillon (1).

I. *Préparation des composés formés d'acide picrique et d'hydrocarbures.*

Ces composés peuvent être obtenus par réaction directe et sans intermédiaires, ou bien avec le concours de divers dissolvants. Dans l'intention de rendre tous les résultats comparables, je me suis restreint à l'emploi des solutions alcooliques et à l'étude des combinaisons qui se précipitent au sein de ce menstrue. J'ai même limité encore davantage le procédé, afin de lui donner plus de précision, et je me suis assujetti, dans la plupart des cas, à mettre en œuvre *les solutions d'acide picrique dans l'alcool ordinaire, saturées vers la température de* 20 *à* 30 *degrés.*

La condition principale qui règle l'emploi de ce réactif est la suivante : il faut que la combinaison cherchée se sépare au sein d'une liqueur primitivement saturée de ces deux corps : acide picrique et carbure, et qui demeure finalement saturée par leur combinaison, et presque saturée par l'acide picrique.

On observera d'ailleurs que les composés d'acide picrique et de carbure sont des corps peu stables, susceptibles d'être dédoublés par l'emploi d'un excès de dissolvant. C'est cette circonstance qui s'oppose à l'emploi d'une solution d'acide picrique saturée à basse température; vers zéro, et même vers 10 degrés, l'alcool trop prédominant empêche en tout ou en partie la formation de la combinaison.

Au contraire, les solutions alcooliques saturées d'acide picrique à une haute température, à l'ébullition par exem-

(1) *Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. VII, 12 mars 1867. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* de Paris, t. LXIV, p. 1035 (1867).

ple, offrent l'inconvénient de déposer des cristaux d'acide picrique par refroidissement, ce qui trouble les résultats.

J'ai fait agir les solutions alcooliques d'acide picrique sur les carbures dans cinq conditions différentes, et dont chacune est caractéristique pour certains corps.

1° On dissout séparément le carbure dans l'alcool ordinaire ou absolu, de façon à obtenir une *solution alcoolique du carbure saturée à froid* (soit par agitation ou par refroidissement), on filtre et on mélange cette solution avec la solution picrique.

En opérant avec la *naphtaline* il se forme immédiatement, ou par l'agitation à l'aide d'une baguette, un précipité caractéristique, cristallisé en belles aiguilles jaunes.

L'*acénaphtène* (*voir* p. 226), autre carbure cristallisé contenu dans le goudron de houille, lorsqu'on le dissout à saturation dans l'alcool froid et qu'on le mêle avec une solution alcoolique d'acide picrique, donne également lieu à un précipité, sous la forme d'aiguilles rouge-orangé, analogues à celles du picrate de naphtaline, mais bien plus foncées.

Les carbures précédents sont, à ma connaissance, les seuls qui précipitent immédiatement l'acide picrique, dans les conditions précises que je viens de définir. Parmi les autres carbures cristallisés, ceux qui sont susceptibles de former des composés analogues avec l'acide picrique sont beaucoup moins solubles que la naphtaline dans l'alcool froid. C'est sans doute en raison de cette circonstance que leurs solutions alcooliques saturées à froid ne précipitent pas la solution d'acide picrique.

On peut cependant obtenir quelquefois un précipité picrique, lorsque ces carbures sont dissous dans les liquides pyrogénés qui les accompagnent souvent. En effet, ces liquides pyrogénés, entraînant avec eux le carbure qu'ils renferment, se dissolvent parfois dans l'alcool froid beaucoup plus facilement que les carbures cristallisés eux-mêmes, pris à l'état de pureté. Dans ce cas, il faut profiter

de la formation du précipité pour isoler le carbure, et étudier ensuite de nouveau la réaction du corps pur sur l'acide picrique, comme il sera dit tout à l'heure.

2° Sur le *corps cristallisé* on verse une *solution alcoolique froide* d'acide picrique.

Cette manière d'opérer donne des résultats analogues à la précédente avec les carbures très-solubles dans l'alcool; mais elle est beaucoup moins convenable avec les corps peu solubles ou presque insolubles. Ainsi M. Fritzsche distingue par ce procédé les carbures analogues à l'anthracène, lesquels ne se colorent pas sensiblement à froid et au contact de la solution alcoolique d'acide picrique, et un nouveau corps cristallisé, oxygéné, fusible vers 235 degrés, qu'il a réussi à en séparer : ce dernier se change immédiatement en un beau picrate rouge.

Les résultats ne sont pas tout à fait les mêmes, lorsqu'on abandonne le corps cristallisé en contact avec la solution picrique, au contact de l'air. A mesure que la solution se concentre par évaporation, on voit d'ordinaire apparaître le picrate rouge, en cristaux plus ou moins abondants. Ce phénomène est surtout prononcé avec le *fluorène*, nouveau carbure que j'ai extrait du goudron de houille (p. 222).

On observe des phénomènes analogues à ceux que je viens de décrire, lorsqu'on délaye le carbure pulvérisé dans une goutte de la solution picrique, sous le foyer du microscope. Dans cette circonstance, si on laisse la liqueur s'évaporer spontanément et si on répète au besoin le traitement, on finit d'ordinaire par changer tout ou au moins partie du carbure en belles aiguilles rouges, oranges ou jaunes, suivant les cas, constituées par le picrate du carbure mis en expérience.

3° Une troisième condition consiste à *dissoudre à chaud le carbure dans l'alcool* et à *mêler la liqueur chaude avec une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid.*

[Ce]tte manière d'opérer réussit avec la plupart des carbures.

Cependant l'artifice suivant est préférable dans certains cas, comme plus général.

4° On *dissout à chaud le carbure dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid*, on fait bouillir pendant quelques instants, de façon à obtenir une solution alcoolique saturée du carbure, et on laisse refroidir : le composé picrique se dépose pendant le refroidissement, soit immédiatement, soit au bout de quelques heures.

5° Enfin on peut *dissoudre le carbure et l'acide picrique simultanément dans l'alcool bouillant*, de façon à saturer la liqueur avec les deux composés et laisser refroidir; procédé plus général encore que le précédent, mais qui fournit souvent un picrate mélangé avec des cristaux d'acide picrique, par refroidissement.

Toutefois cette dernière manière d'opérer est nécessaire avec l'anthracène, le fluorène et les carbures analogues, dont le picrate est décomposé par un excès d'alcool.

Observons ici que l'acide picrique facilite souvent la dissolution du carbure dans l'alcool bouillant, c'est-à-dire, pour parler avec plus de précision, que le corps qui se dissout dans l'alcool chaud n'est pas le carbure même, mais son composé picrique. Aussi observe-t-on, dans les conditions décrites en dernier lieu, la formation de composés caractéristiques et fort abondants avec des carbures pour ainsi dire insolubles dans l'alcool bouillant lorsqu'ils sont isolés, tels que le benzérythrène (1).

Dans les conditions que je viens de définir, on peut obtenir des combinaisons picriques spécifiques avec les carbures suivants :

Naphtaline;

Acénaphtène;

---

(1) Carbnre dérivé de l'action de la chaleur sur la benzine et qui distille après le chrysène. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 458.)

Fluorène;
Rétène;
Anthracène et ses analogues;
Chrysène (triphénylène);
Benzérythrène.

Au contraire, on n'obtient de précipité ni avec la benzine, ni avec le cumolène et les autres homologues de la benzine, ni avec le styrolène; bien que les deux premiers carbures, d'après M. Fritzsche, et le dernier, d'après mes propres observations, puissent former des composés picriques, lorsqu'on dissout l'acide directement dans le carbure et que l'on abandonne le tout soit au refroidissement, soit à l'évaporation spontanée. Mais ces mêmes composés ne prennent point naissance dans une solution alcoolique. Le picrate de styrolène est même difficile à obtenir directement.

On n'observe pas davantage de combinaison picrique, en présence de l'alcool, soit avec le phényle et les carbures de la même série, soit avec le térébenthène et ses isomères, soit avec les nombreux carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$, éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$, acétyléniques, $C^{2n}H^{2n-2}$, que j'ai eu occasion d'examiner. Mes observations sur ce point concordent avec celles de M. Fritzsche. La formation des composés picriques peut donc servir à distinguer et à séparer certaines classes de carbures les unes des autres. C'est ainsi que j'ai pu séparer le cymène véritable et l'hydrure de naphtaline contenus dans le goudron de houille, ce qui n'avait pas été fait jusqu'à présent, et les purifier de l'excès de naphtaline avec lequel le cymène et l'hydrure de naphtaline se trouvent constamment mélangés. (*V.* p. 200 et 206.)

D'après M. Fritzsche, les composés picriques peuvent, en outre, devenir le point de départ de nouvelles observations. En effet ces composés, une fois isolés, peuvent être mis en contact avec un réactif découvert par ce savant (dérivé nitré de l'anthracène), réactif qui dédouble

un certain nombre d'entre eux, en donnant lieu à de nouvelles combinaisons, dont la cristallisation et la couleur sont caractéristiques. Mais il ne m'appartient pas d'entrer dans le détail de ces curieuses et importantes recherches, dont l'auteur a donné un premier résumé au *Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg* (mars 1867). Je me bornerai à mentionner en passant quelques-uns des résultats qui se rattachent plus directement à mon sujet.

II. *Caractères des composés picriques.*

Entrons maintenant dans quelques développements sur les caractères des composés formés par l'acide picrique et les carbures, dans les conditions signalées ci-dessus.

1. *Naphtaline*, $C^{20}H^{8}$. — Le picrate de naphtaline se présente en belles aiguilles jaunes constellées, déjà visibles à l'œil nu, mais mieux encore au microscope. Elles offrent alors l'aspect de longs prismes d'un jaune de soufre, qui traversent tout le champ du microscope.

Ces aiguilles, traitées par un excès d'alcool, se dissolvent rapidement en se décomposant. Leur formation permet de distinguer immédiatement la naphtaline du phényle.

La naphtaline ne forme pas de combinaison avec le réactif anthracéno-nitré.

2. *Phényle*, $C^{24}H^{10}$. — Le phényle ne fournit point de précipité avec une solution alcoolique d'acide picrique.

Au contraire, j'ai observé que la solution du phényle dans la benzine, évaporée avec le réactif anthracéno-nitré, dépose de jolies lamelles jaune-citron et rectangulaires.

Les caractères précédents sont d'autant plus utiles que les apparences du phényle et de la naphtaline sont tout à fait les mêmes, soit que l'on sublime l'un ou l'autre de ces carbures, soit qu'on les obtienne par l'évaporation spontanée de leurs dissolutions. Dans un cas comme dans l'autre, le carbure se présente sous l'aspect de belles lames rhomboï-

dales, transparentes, coupées par des troncatures qui leur donnent l'apparence d'hexagones irréguliers.

A l'aide de ces divers caractères, j'ai constaté que le carbure cristallisé qui se forme en même temps que la benzine, dans la distillation sèche des benzoates, et qui avait été confondu autrefois avec la naphtaline, n'est autre que du phényle.

3. *Rétène*, $C^{36}H^{18}$. — Le picrate de rétène se présente sous la forme de belles aiguilles, semblables de forme à la combinaison naphtalique; leur aspect est le même soit à l'œil nu, soit sous le microscope; mais le picrate de rétène présente une teinte orangée notablement plus foncée que le picrate de naphtaline. D'ailleurs, le picrate de rétène ne se forme pas par l'emploi de la solution alcoolique du carbure saturée à froid, contrairement à la naphtaline et à l'acénaphtène.

Le réactif anthracéno-nitré forme avec le rétène de fines et belles aiguilles jaunes.

L'aspect du rétène pur et sa cristallisation, obtenue par l'évaporation des dissolvants, sont très-analogues aux mêmes propriétés de la naphtaline et du phényle. Mais, le rétène se distingue immédiatement par son point de fusion plus élevé (95 degrés), et par sa grande fixité; car il ne bout et distille que vers 400 degrés; tandis que la naphtaline, le phényle et l'acénaphtène distillent entre 200 et 300 degrés. Aussi les trois derniers carbures peuvent-ils être sublimés entièrement dans une fiole maintenue à 100 degrés pendant quelques heures; tandis que le rétène demeure fixe dans ces conditions.

Le rétène est même plus fixe que l'anthracène.

4. *Acénaphtène*, $C^{24}H^{10}$. — Je désigne sous ce nom un nouveau carbure que j'ai découvert dans le goudron de houille, parmi les produits de volatilité intermédiaires entre la naphtaline et l'anthracène (*voir* p. 226). Lorsqu'il est tout à fait pur, il se distingue à première vue de tous les autres

carbures du goudron de houille; car il cristallise soit par la sublimation, soit par l'évaporation de ses dissolutions, en aiguilles longues et brillantes, absolument distinctes de la naphtaline et du phényle.

L'acénaphtène, dissous dans l'alcool, à la température de l'été, précipite immédiatement la solution alcoolique d'acide picrique. En hiver, le précipité n'est pas toujours immédiat; mais il se manifeste dans tous les cas, au bout de quelque temps, et surtout avec le concours de l'évaporation spontanée. Cette circonstance est due à la faible solubilité du carbure. On obtient également le picrate d'acénaphtène, lorsqu'on dissout à chaud le carbure dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid : la liqueur refroidie laisse déposer au bout d'un certain temps un composé picrique, en grosses et belles aiguilles rouge-orangé, semblables au composé que l'acide chromique forme avec le chlorure de potassium. L'aspect du picrate d'acénaphtène, sous le microscope, est le même que celui des composés naphtalique et anthracénique; mais sa teinte est intermédiaire. Le picrate d'acénaphtène est même plus foncé que le picrate de rétène. Les grandes aiguilles prismatiques qui constituent ce composé se hérissent parfois d'aiguilles courtes, plus petites, qui se joignent au prisme principal sous des angles très-aigus; ces aiguilles secondaires peuvent même se hérisser, à leur tour, d'aiguilles encore plus petites et disposées de la même manière. Le tout constitue un système branchu, d'un aspect particulier.

Le réactif anthracéno-nitré permet d'établir une différence entre l'acénaphtène et tous les autres carbures d'hydrogène. En effet, la solution d'acénaphtène dans le nouveau réactif se colore d'abord d'une teinte rouge : par l'évaporation spontanée, la teinte se concentre dans les dernières gouttelettes, placées aux limites du liquide volatilisé; chacune de ces dernières gouttelettes finit par se prendre en une masse cristalline, formée par un mélai

dales, transparentes, coupées par des tronc
donnent l'apparence d'hexagones irréguli

A l'aide de ces divers caractères, j'ai co
bure cristallisé qui se forme en même tem
dans la distillation sèche des benzoat
confondu autrefois avec la naphtalin
phényle.

3. *Rétène*, $C^{36}H^{18}$. — Le picrat
sous la forme de belles aiguilles, s
combinaison naphtalique; leur as
nu, soit sous le microscope; mai
sente une teinte orangée nota
picrate de naphtaline. D'aille
forme pas par l'emploi de la s
saturée à froid, contrairem
naphtène.

Le réactif anthracéno-p
et belles aiguilles jaunes

L'aspect du rétène
par l'évaporation des
mêmes propriétés de
le rétène se distin
fusion plus élevé (
il ne bout et dis
naphtaline, le
200 et 300 deg
vent-ils être
tenue à 100
rétène dem

Le rétèn

4. *Acé*

c

et
upées,
ventail.
mode de
autre
au car-
rt dans
degrés
en dis-
ès-petit
aussitôt
elle dé-
uilles
apo-
ique
s les
en
la-
lu-
ation
aître
qui
déjà
rène
avec
est-
sen-
este
sur

ristique du fluorène.
otient le picrate d'an-
l'acide picrique dans le
quantité convenablement
forme des aiguilles du pi-
me que celle des précédentes;
ifférente des picrates de naph-
naphtène. En effet, le picrate
uge rubis, très-brillant, semblable
fluorène. Cette teinte se manifeste
bilité sur tous les points où se produit
u. à la surface des vases renfermant le mé-
acide picrique et d'anthracène; on l'aper-
pointe des baguettes qui sont trempées dans
e même phénomène s'observe également avec
le fluorène; mais ce dernier est beaucoup plus
ns le toluène que le picrate d'anthracène.
u'on écrase sans précaution le picrate d'anthracène
es lamelles du microscope, les longues aiguilles se
ent en une multitude de tronçons prismatiques, dont
pect est assez spécial.

Parmi les picrates de carbures, les picrates d'anthracène et de fluorène sont peut-être ceux que l'emploi d'un excès d'alcool dédouble le plus aisément. A la solution alcoolique rouge dans laquelle se forme le picrate, il suffit d'ajouter un peu d'alcool pour voir la liqueur se décolorer aussitôt, en conservant seulement la teinte jaune des solutions picriques. Une telle liqueur, examinée au microscope, ne fournit plus guère que les lamelles incolores de l'anthracène (ou du fluorène), mêlées seulement avec quelques rares aiguilles rouges de picrate.

La formation des aiguilles rouges caractérise essentiellement l'anthracène pur. Cependant elle se produit également avec plusieurs autres carbures contenus dans l'anthracène brut du goudron de houille. En effet, cette substance n'est

pas un corps homogène, mais un mélange de plusieurs principes immédiats distincts. Sans doute, la masse principale est bien de l'anthracène, mais il s'y rencontre, en outre, de l'acénaphtène, du fluorène, du chrysène et divers autres carbures, très-analogues à l'anthracène, et sur lesquels M. Fritzsche a publié, dans ces derniers temps, des nouveaux résultats fort intéressants (1). Les carbures cristallisés que l'on peut extraire du goudron de houille sont donc assez nombreux; plusieurs d'entre eux me paraissent représenter les homologues de l'anthracène, $C^{28}H^{10} + C^{2n}H^{2n}$. La plupart se rapprochent de l'anthracène par la propriété de former des combinaisons picriques toutes pareilles. C'est donc là, en réalité, un caractère de famille, plutôt qu'un caractère spécifique.

Ici intervient, de la manière la plus fructueuse, le nouveau réactif anthracéno-nitré de M. Fritzche; il fournit avec les divers carbures des composés jaunes, rose-violacé, marron, brun-violacé, bleus, rouges, verts, etc., très-caractéristiques. Il ne m'appartient pas d'entrer dans ces détails, que l'on trouvera signalés dans les Notes publiées par le savant russe et citées plus haut; mais je dois décrire, pour compléter mon sujet, le composé fourni par l'anthracène.

En effet, l'anthracène pur forme, avec le nouveau réactif, de belles lamelles rhomboïdales, dont la coloration sous le microscope est rose violacé. Mais cette teinte ne s'observe dans toute sa netteté qu'avec l'anthracène très-pur. Lorsqu'on extrait ce carbure du goudron de houille, par la méthode de M. Anderson, il retient obstinément de petites quantités d'impuretés, qui communiquent aux lamelles une teinte bleue plus ou moins foncée. Il s'y rencontre en outre un carbure lamelleux analogue, lequel précipite le réactif

---

(1) *Bulletin de l'Académie des Sciences* de Saint-Pétersbourg, t. VII, 1867. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* de Paris, t. LXIV, p. 1035.

sous la forme de lamelles prismatiques d'un brun violacé, fort distinctes des précédentes. Enfin, si la proportion des produits étrangers est considérable, la réaction de l'anthracène est complétement masquée. Je décrirai dans un des Mémoires contenus dans le présent volume une méthode régulière pour obtenir l'anthracène dans un état absolu de pureté (*voir* p. 209).

7. *Chrysène* (triphénylène), $C^{36}H^{12}$ ou $(C^{12}H^{4})^{3}$. — Je désigne sous ce nom un carbure que j'ai obtenu par l'action de la chaleur rouge sur la benzine, et que j'ai déjà signalé dans le présent Recueil (4e série, t. IX, p. 457); il se rencontre également, en petite quantité, dans l'anthracène brut du goudron de houille. Je crois utile de préciser ici le corps dont je décris les réactions, attendu que le nom de *chrysène* a été appliqué à plusieurs corps distincts. Je vais décrire sa combinaison picrique, laquelle est très-caractéristique et fort différente de celles du rétène, de la naphtaline, de l'acénaphtène, du fluorène et de l'anthracène.

En mélangeant les solutions alcooliques de chrysène et d'acide picrique, saturées à froid, on n'obtient pas de précipité, pas plus qu'avec l'anthracène ou le rétène. Mais si l'on dissout le chrysène à chaud dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid, *avec la précaution de faire bouillir pendant quelque temps*, il se produit par refroidissement un précipité jaune et d'apparence grenue. Ce précipité, examiné sous le microscope, est parfaitement homogène, dans le cas où les proportions de chrysène et d'acide picrique ont été exactement ménagées. Dans cette circonstance, il se présente sous la forme de très-petites aiguilles jaunes, assemblées en forme de houppes, lesquelles n'ont rien de commun avec les grandes et belles aiguilles jaunes constellées de la combinaison naphtalique, ni avec les belles et grandes aiguilles rouges qui forment la combinaison picrique de l'anthracène. Si le refroidissement est

très-lent, les houppes jaunes du picrate de chrysène tendent à se développer en masses sphéroïdales, hérissées de petites aiguilles.

Tel est le picrate de chrysène, observé dans toute sa netteté. Mais la formation de ce composé peut donner lieu à deux complications. D'une part, si la solution alcoolique bouillante renferme un excès de chrysène, ou si elle est trop pauvre en acide picrique, le précipité formé pendant le refroidissement se trouve constitué par deux espèces de cristaux, savoir : les petites aiguilles jaunes, assemblées en houppes, du chrysène, et les petites lamelles blanches et transparentes, en forme de fer de lance, aspect que présente ordinairement le chrysène pur. Cette complication ne modifie pas d'ailleurs l'apparence ordinaire du picrate de chrysène.

Il en est autrement de la présence du benzérythrène, et lorsque ce carbure est mélangé avec le chrysène, comme il arrive vers la fin de la distillation des carbures pyrogénés de la benzine, et aussi vers la fin de la distillation de l'anthracène brut du goudron de houille. Dans ces circonstances les houppes jaunes du picrate de chrysène deviennent brunâtres et diminuent de plus en plus de volume, jusqu'à dégénérer en masses arrondies, semblables à de petites gouttelettes frangées sur les bords. Un grossissement plus fort transforme ces franges en une masse de petites aiguilles, dont la pointe seule, dirigée suivant le rayon du sphéroïde, est visible.

Peut-être existe-t-il, d'ailleurs, un carbure intermédiaire entre le chrysène et le benzérythrène, et dont le composé picrique répondrait à l'aspect que je viens de décrire en dernier lieu. C'est un point que je n'ose trancher, en l'absence de caractères suffisamment définis.

Je rapproche encore du picrate de chrysène un composé particulier, que j'ai observé en examinant les carbures orangés et résineux qui passent à la fin de la distillation du

chrysène et du ben-
d'acide picrique
en même temps que
e benzérythrène, des
rentes, petites, courtes
centre. Peut-être est-ce
de chrysène.
benzine, lorsqu'on le traite
ré, donne naissance à de fines
anulations de même teinte.
C'est le carbure orangé, solide et
près le chrysène, dans le traitement
nés de la benzine (1). Le benzérythrène
ement dans les derniers produits volatils
hracène brut et par le brai sec. Le benzéry-
sque insoluble dans l'alcool, même bouillant.
si on le fait bouillir avec une solution alcoo-
ide picrique saturée à froid, il forme, pendant le
ssement de la liqueur, un composé qui se sépare
cons d'un jaune brunâtre. Ces flocons, examinés au
roscope, apparaissent comme constitués par des granu-
lations moléculaires, d'une extrême ténuité, et qui tendent
à se rassembler en petits amas bruns.

Traité par le réactif anthracéno-nitré, le benzérythrène donne également naissance à de fines granulations jaunes, qui constituent probablement un composé spécial.

9. *Acide picrique.* — Pour compléter ce tableau, j'indiquerai les apparences sous lesquelles l'acide picrique se sépare de ses solutions alcooliques, soit par refroidissement, soit par évaporation spontanée, attendu que ces formes se présentent fréquemment dans l'emploi du réactif et peuvent se trouver associées avec celles des picrates d'hydrocarbures.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 459.

Lorsque la solution alcoolique d'acide picrique s'évapore rapidement sur la lame du porte-objet du microscope, cette lame se recouvre d'une multitude de cristaux jaunes et minces, disposés en feuilles de fougère. Au contraire, lorsque l'acide picrique se sépare dans l'alcool par évaporation lente ou par refroidissement, il offre l'aspect de gros prismes jaunes, irréguliers, tronqués à un bout par un plan normal à l'axe, et terminés à l'autre bout par des pointements inégaux. On sait que ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit. Par suite du développement inégal de certaines faces, ils dégénèrent souvent en tables pentagonales, dont deux côtés sont perpendiculaires au troisième, tandis que les deux autres se coupent sous un angle voisin de 70 degrés. Quelquefois, au contraire, les gros prismes se raccourcissent jusqu'à former des grains cristallins, dont les trois dimensions sont comparables.

Tels sont les aspects sous lesquels se présentent les cristaux d'acide picrique pur. Mais, pour ne rien omettre, je dois signaler certaines formes que j'ai observées avec un acide picrique, vendu comme pur dans le commerce, et dont l'aspect extérieur était le même que le précédent. Les solutions alcooliques de cet acide fournissaient, par le refroidissement ou par l'évaporation spontanée, les mêmes cristaux que ci-dessus, avec l'apparence de feuilles de fougère, de gros prismes tronqués, de tables pentagonales; mais, en même temps, on y observait des cristaux d'une tout autre espèce. Tantôt ces derniers cristaux se séparent sous la forme d'aiguilles jaunes, analogues au picrate de naphtaline, tantôt ces aiguilles sont fines, courtes et droites, assemblées en petit nombre; tantôt enfin les cristaux se présentent comme formés de longues et nombreuses aiguilles linéaires, d'un jaune pur, assemblées en grands faisceaux. Vers le centre des faisceaux, les aiguilles sont resserrées en masses parallèles; mais leurs extrémités se recourbent en

quart de cercle et divergent hors de l'axe du faisceau, vers lequel elles tournent leur convexité. L'aspect général, fort élégant, est celui d'un vaste X à extrémités ramifiées. Enfin, ces mêmes aiguilles dégénèrent parfois en filaments linéaires et contournés dans tous les sens.

Ces aspects appartiennent évidemment à un corps distinct de l'acide picrique et mélangé accidentellement, par suite des conditions de sa préparation. Comme ils pourraient devenir l'origine de graves illusions, j'ai cru utile de les signaler.

III. *Reconnaissance au moyen de l'acide picrique des carbures mélangés.*

La réaction de l'acide picrique sur les carbures ne constitue pas à elle seule un caractère suffisant pour les distinguer, pas plus qu'aucune autre propriété isolée. Avant d'avoir recours à cette réaction, il faut d'abord, autant que possible, obtenir le carbure à l'état isolé, pur ou à peu près pur. La connaissance de la température à laquelle il passe à la distillation, et mieux encore celle de son point d'ébullition, fourniront une première donnée, tout à fait capitale. Vient ensuite le point de fusion, lequel ne peut être obtenu exactement que sur un carbure purifié par plusieurs cristallisations. L'aspect, l'odeur et la cristallisation observés à l'œil nu et au microscope, enfin la solubilité plus ou moins grande dans l'alcool et les autres dissolvants, fournissent des renseignements complémentaires. C'est alors qu'intervient l'emploi de l'acide picrique, dans les conditions définies ci-dessus. Dans tous les cas, il est indispensable de répéter les mêmes essais comparativement avec les corps absolument purs et d'origine certaine.

Non-seulement l'acide picrique peut être employé pour reconnaître un carbure isolé ou dissous dans un liquide pyrogéné, mais encore les réactions de l'acide picrique permettent de distinguer à première vue l'existence de cer-

tains carbures mélangés, sauf vérification et séparation ultérieure par la distillation ou les dissolvants.

Ainsi, un mélange de phényle et de naphtaline, carbures dont l'aspect est semblable et la volatilité voisine, étant traité à l'ébullition par la solution alcoolique d'acide picrique, laisse déposer par refroidissement deux espèces de cristaux : les uns sont du picrate de naphtaline, en belles aiguilles jaunes; les autres sont du phényle, en larges lames à bords nettement définis et qui offrent souvent l'apparence d'hexagones irréguliers. Le phényle et la naphtaline, d'ailleurs, se rencontrent rarement ensemble en proportion comparable, les conditions de formation de la naphtaline semblant être peu compatibles avec la stabilité du phényle.

Au contraire, rien n'est plus fréquent que le mélange d'anthracène et de naphtaline : un tel mélange n'offre pas une grande difficulté à l'analyse, parce que la différence entre les points d'ébullition de ces deux corps dépasse une centaine de degrés, ce qui permet une séparation facile. La solubilité dans l'alcool est également bien plus grande pour la naphtaline que pour l'anthracène. Mais l'action d'une solution alcoolique d'acide picrique permet déjà de les distinguer, parce que la liqueur refroidie fournit à la fois et d'une manière très-distincte (sous le microscope) les aiguilles jaunes du picrate de naphtaline et les aiguilles rouges du picrate d'anthracène.

On peut même apercevoir séparément les aiguilles rouges du picrate d'anthracène et les aiguilles jaune-orangé du picrate de rétène, en opérant sur un mélange de ces deux carbures. Cependant cette analyse est beaucoup plus délicate que celle d'un mélange de naphtaline et d'anthracène. D'ailleurs, dans le cas d'un mélange de rétène et d'anthracène, il n'est pas difficile d'opérer une séparation, soit par distillation, soit par dissolution.

L'emploi de l'acide picrique est surtout décisif pour dis-

cerner un mélange d'anthracène et de chrysène (triphénylène), tel que ce mélange se produit par l'action de la chaleur blanche sur un mélange de benzine et de gaz des marais, et dans diverses autres réactions. Ce n'est pas que les deux carbures, je veux parler de l'anthracène et du chrysène, soient très-difficiles à séparer par distillation, le chrysène étant bien moins volatil que l'anthracène, comme on pouvait le prévoir en comparant la formule de l'anthracène, $C^{28}H^{10}$, à celle du chrysène, $C^{36}H^{12}$. Mais on peut distinguer ces carbures, même à l'état de mélange, au moyen de l'acide picrique. En effet, la solution alcoolique de cet acide, bouillie avec le mélange d'anthracène et de chrysène, laisse déposer par refroidissement deux espèces de cristaux extrêmement distincts, savoir : les longues aiguilles rouges du picrate d'anthracène et les houppes jaunes, hérissées de petites aiguilles, qui constituent le picrate de chrysène.

Les mélanges d'anthracène et de benzérythrène peuvent être également distingués par l'acide picrique. Mais la volatilité des deux carbures est si différente, que leur séparation ne donne lieu à aucune difficulté.

En général, les combinaisons picriques des carbures cristallisent d'une manière distincte et simultanément. Cependant les mélanges de chrysène et de benzérythrène font exception à cet égard.

IV. *Séparation des carbures d'hydrogène au moyen de l'acide picrique.*

Un carbure d'hydrogène, susceptible de former un composé picrique, peut être aisément séparé d'un autre carbure qui ne s'y combine pas. Il suffit en effet, comme l'a montré M. Fritzsche, de dissoudre l'acide picrique et le mélange des carbures dans l'alcool bouillant, dans la benzine, ou dans tout autre dissolvant convenable. Par refroidissement, le picrate de l'un des carbures se sépare, tandis que l'autre

carbure demeure dissous. On peut isoler le premier carbure, en exprimant son picrate entre des papiers buvards, et en le décomposant par l'ammoniaque aqueuse, laquelle dissout l'acide picrique : le carbure se sépare et peut être purifié par distillation, ou par cristallisation dans un dissolvant.

Quant à l'autre carbure, celui qui ne s'était pas uni à l'acide picrique, il reste dissous dans l'alcool, ou dans la benzine, mélangé avec une petite quantité de l'autre carbure et avec l'excès d'acide picrique.

On sursature ce dernier par l'ammoniaque et on porte la liqueur à un point voisin de l'ébullition : le second carbure se sépare. On laisse refroidir la liqueur et on décante le carbure. Il renferme encore quelque peu du premier carbure, combinable à l'acide picrique. Mais un nouveau traitement par l'acide picrique et l'alcool achève de précipiter le premier carbure, ou du moins le ramène à des proportions assez faibles pour ne pas empêcher la purification du second carbure au moyen des dissolvants.

En suivant cette marche on peut séparer l'un de l'autre le phényle et la naphtaline, par exemple, dans les produits de la réaction de la benzine sur l'éthylène, ou bien encore le cymène et l'hydrure de naphtaline, dans les huiles de goudron de houille, comme il sera dit tout à l'heure (p. 200 et 206).

Un cas plus difficile est celui de deux carbures susceptibles de s'unir tous deux à l'acide picrique, comme le rétène et l'anthracène par exemple, ou bien encore comme l'anthracène et ses homologues. Cependant, même dans cette circonstance, on obtient des résultats utiles en procédant par précipitations fractionnées, ou plutôt par cristallisations successives des picrates mélangés.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR LE POINT DE FUSION DES CORPS CIREUX ET RÉSINEUX;

PAR M. BERTHELOT.

En étudiant le point de fusion de l'anthracène et de quelques autres carbures pyrogénés, j'ai fait diverses observations qu'il me paraît utile de consigner ici.

Le mot *point de fusion* ne présente pas un sens précis et unique, lorsqu'on l'applique à des corps de cette nature. En effet, suivant les auteurs qui l'emploient, ce mot peut désigner trois choses, savoir :

1° Le degré thermométrique auquel un corps solide, soumis à l'influence d'une température lentement croissante, commence à fondre;

2° Le degré thermométrique auquel le corps fondu, soumis à l'influence d'une température lentement décroissante, redevient solide;

3° Le degré fixe auquel le thermomètre, plongé dans une masse considérable du corps fondu, remonte pendant la solidification.

Pour les liquides tels que l'eau, dans les conditions ordinaires, ces trois points sont identiques; cependant le point de solidification de l'eau peut se trouver inférieur au point de fusion dans certaines circonstances réputées anomales (surfusion).

Au contraire la surfusion représente un phénomène régulier et normal pour les corps gras, cireux et résineux, la température de solidification de ces corps variant avec certaines conditions, telles que la surchauffe préalable, la vitesse du refroidissement, etc.

Le degré auquel le thermomètre remonte pendant la solidification d'un corps n'est pas toujours le même que le

différent, ce que l'on exprimait autrefois en disant que la chaleur latente de fusion varie. Le corps mis en fusion ne prend pas d'ailleurs un état définitif à la façon de l'eau et dès qu'il est fondu, mais seulement lorsque ledit corps liquéfié est porté à une température beaucoup plus haute.

DES CARBURES PYROGÉNÉS.

SUR DIVERS CARBURES CONTENUS DANS LE GOUDRON DE HOUILLE;

PAR M. BERTHELOT.

Dans le cours de mes études sur les actions réciproques des carbures d'hydrogène, j'ai été conduit à exécuter de nombreuses expériences sur les produits contenus dans le goudron de houille. Je me suis spécialement attaché à rechercher parmi ces produits les carbures qui résultent des actions réciproques entre la benzine, l'éthylène, le formène, ainsi que les dérivés pyrogénés formés par la condensation de ces premiers composés : je voulais contrôler par là mes premiers travaux et soumettre à une vérification étrangère les faits et les théories qui en résultent. Ces recherches m'ont conduit en effet, d'une part, à reconnaître certains carbures prévus par la théorie, mais qui n'avaient pas été observés jusqu'à ce jour dans le goudron de houille, tels que le styrolène et l'hydrure de naphtaline; d'autre part, j'ai dû faire une étude nouvelle de la préparation de certains carbures contestés, tels que le cymène, ou mal connus, tels que l'anthracène. Enfin les mêmes recherches m'ont amené à découvrir des carbures inconnus jusqu'ici, tels que le fluorène et surtout l'acénaphtène, lequel présente une grande importance au point de vue de la théorie générale, et en raison de sa reproduction synthétique par l'union de la naphtaline et de l'éthylène.

En résumé, les résultats que je vais exposer sont relatifs aux carbures suivants :

1° Styrolène;

2° Cymène;

3° Hydrure de naphtaline;

4° Anthracène;

5° Fluorène.

6° Acénaphtène.

Je dois adresser ici mes remercîments à M. Audouin, ingénieur-chef des travaux chimiques de la Compagnie parisienne du gaz de l'éclairage, qui a eu l'obligeance de mettre les produits extraits du goudron de houille à ma disposition, et qui a bien voulu à diverses reprises faire exécuter des préparations spéciales à mon intention. C'est donc au goudron de houille obtenu dans la fabrication du gaz à Paris que se rapportent les détails qui suivent.

I. *Styrolène*, $C^{16}H^{8}$.

Ayant observé la transformation polymérique de l'acétylène en benzine, en styrolène et autres polymères, étant conduit d'ailleurs à attribuer, dans la plupart des cas, la formation pyrogénée de la benzine à une origine analogue, j'ai pensé que la formation des autres polymères de l'acétylène devait être en général simultanée avec celle de la benzine, dans les conditions de la distillation sèche. Comme contrôle de cette opinion, j'ai recherché d'abord dans les huiles de goudron de houille la présence du styrolène, celui de ces polymères pour lequel je possède les caractéristiques les mieux définies.

A cette fin, j'ai dû me procurer les huiles de goudron de houille, avant qu'elles eussent subi le traitement ordinaire par l'acide sulfurique concentré, ce traitement ayant pour résultat de faire disparaître le styrolène en le changeant en polymères. Pour isoler le styrolène contenu dans ces

huiles, je l'ai changé en métastyrolène, puis régénéré par l'action de la chaleur. Voici comment j'ai opéré.

1° Les huiles légères brutes ont été agitées d'abord avec de la soude concentrée, pour éliminer les phénols et les acides; puis avec de l'acide sulfurique *étendu de 20 parties d'eau*, pour éliminer les alcalis.

2° J'ai procédé ensuite à des rectifications fractionnées. Sans entrer dans de longs détails à cet égard, il suffira de dire que j'ai isolé finalement les carbures volatils de 144 à 150 degrés, mélange encore fort complexe et duquel le styrolène ne pouvait pas être séparé à l'état de pureté.

3° J'ai introduit ces carbures dans des tubes de verre scellés, et je les ai chauffés au bain d'huile vers 200 degrés, pendant quelques heures, afin de changer le styrolène en métastyrolène, carbure beaucoup moins volatil, et dès lors séparable par distillation des carbures de même volatilité que le styrolène primitif.

4° J'ai donc ouvert les tubes, j'ai réuni les liquides qu'ils renfermaient et je les ai rectifiés, jusqu'à ce que le thermomètre plongé dans le liquide marquât la température de 300 degrés : à ce moment la cornue renfermait encore un résidu assez abondant. Ce résidu contenait du métastyrolène et divers autres polymères, dérivés de quelques-uns des carbures primitifs.

5° Poussé à une plus haute température et jusqu'au point d'ébullition du mercure, ledit résidu a fourni un liquide renfermant du styrolène régénéré, mêlé avec divers autres corps, polymères pour la plupart des carbures primitifs. Mais ces derniers polymères sont volatils sans décomposition et ils ne distillent qu'à une très-haute température : le premier caractère les distingue du métastyrolène, et le second caractère permet d'isoler le styrolène régénéré.

6° J'ai repris ce liquide complexe et je l'ai rectifié une dernière fois : entre 145 et 150 degrés, il a passé un carbure

de cumolène, de naphtaline et de quelques carbures analogues.

1° J'ai commencé par soumettre ce mélange à des distillations fractionnées, de façon à éliminer peu à peu tout carbure volatil au-dessous de 172 degrés et tout corps volatil au-dessus de 190 degrés.

Le résidu des distillations, qui demeure chaque fois dans la cornue lorsque le thermomètre marque 190 degrés, se prend en une masse cristalline, formée de naphtaline. Mais cette masse cristalline est imprégnée d'un carbure liquide que j'ai pris soin d'égoutter et de réunir aux parties distillées. Bref, après six séries de distillations fractionnées, il me restait 700 à 800 grammes d'un carbure liquide, volatil entre 175 et 190 degrés.

Trois nouvelles séries de distillations fractionnées ont rapproché ces points entre 178 et 185 degrés; une certaine quantité de naphtaline cristallisait chaque fois dans les résidus. Le produit avait beaucoup diminué pendant ces nouveaux traitements.

2° C'est alors que j'ai eu recours à l'acide picrique. J'ai mélangé le liquide hydrocarboné avec une solution tiède et saturée de cet acide dans l'alcool; le mélange a déposé aussitôt une grande quantité de picrate de naphtaline. La liqueur, filtrée et traitée de nouveau par l'acide picrique, a fourni une seconde cristallisation. Il restait une eau mère alcoolique, renfermant un carbure liquide et un peu de picrate de naphtaline dissous, laquelle ne précipitait plus par une nouvelle addition d'acide picrique.

Le précipité obtenu dans les opérations ci-dessus a été exprimé, puis décomposé; il n'a fourni autre chose que de la naphtaline à peu près pure.

3° J'ai mélangé les eaux mères alcooliques avec de l'eau ammoniacale, et j'ai fait digérer le tout à une douce chaleur. Il s'est séparé un carbure liquide, que j'ai rectifié de nouveau.

4° Ce carbure a commencé à bouillir à 179 degrés; les trois quarts ont passé jusqu'à 182 degrés, un quart au delà de ce terme. Le dernier quart contenait encore un peu de naphtaline; mais la partie volatile vers 180 degrés ne précipitait pas la solution alcoolique d'acide picrique.

Une dernière rectification de ce produit a fourni un carbure liquide, qui distillait presque entièrement entre 179 et 180 degrés. La proportion de ce carbure définitif était d'ailleurs peu considérable, ce qui explique comment il a pu échapper jusqu'ici aux observations.

La composition de ce carbure répond à la formule $C^{20}H^{14}$. L'odeur et les apparences de ce corps sont semblables à celles du cumolène. Il offre les propriétés ordinaires des carbures benzéniques : il se dissout tranquillement et sans résidu dans l'acide nitrique fumant (refroidi) et dans l'acide sulfurique fumant (légèrement chauffé). L'acide sulfurique ordinaire ne l'attaque que difficilement, etc. Il se combine au potassium, comme le cumolène, en formant un composé d'un noir bleuâtre; en un mot, je regarde ce corps comme représentant le *cymène*, $C^{20}H^{14}$, ou un isomère.

A la vérité, son point d'ébullition, situé vers 180 degrés, est notablement plus rapproché de celui du cumolène, situé.................. vers 166 »
que ne le sont les points d'ébullition des homologues inférieurs :

Xylène........................	139	degrés,
Toluène........................	111	»
Benzine........................	80	»

Mais un tel rapprochement n'est pas sans exemple dans les séries homologues. Je citerai :

L'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, qui bout à..	163	degrés,
Et l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, qui bout à	175	»

Je viens d'assimiler le carbure précédent au cymène; cependant ce point mérite une étude spéciale, destinée à

fixer la constitution du carbure dont il s'agit. En effet, il existe plusieurs carbures métamères représentés par la formule $C^{20}H^{14}$, et comparables aux carbures benzéniques. Tels sont, par exemple :

Le méthylcumolène ou cymène véritable.................	$C^{18}H^{10}(C^2H^4)$,
L'éthylxylène...............	$C^{16}H^8(C^4H^6)$,
Le propyltoluène............	$C^{14}H^6(C^6H^8)$,
La butylbenzine.............	$C^{12}H^4(C^8H^{10})$,
La diéthylbenzine...........	$C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^6)]$.

C'est seulement par l'étude des dédoublements et des décompositions que la constitution réelle du carbure décrit plus haut peut être fixée sans retour.

A cet effet, j'ai eu recours à la méthode universelle de réduction que j'ai découverte (*Comptes rendus*, t. LXIV, p. 760, 1867). J'ai donc chauffé le cymène du goudron de houille avec 80 fois son poids d'une solution aqueuse saturée à froid d'acide iodhydrique; j'ai opéré à la température de 280 degrés, dans des tubes de verre excessivement résistants et remplis à l'avance d'acide carbonique. Après refroidissement, j'ai ouvert les tubes, dans lesquels s'était développé un volume énorme de gaz. J'ai recueilli les gaz et isolé le liquide hydrocarboné.

Le gaz était constitué par de l'hydrogène sensiblement pur. Le liquide était formé presque en totalité par de l'hydrure de décylène, $C^{20}H^{22}$, qui bouillait entre 155 et 160 degrés, et possédait tous les caractères du carbure des pétroles. Il n'était attaqué, soit à la température ordinaire, soit à une douce chaleur, ni par l'acide nitrique fumant, ni par l'acide sulfurique fumant, ni par leur mélange. Le brome était également sans action à froid. La formation de ce carbure répond à l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}} + 4H^2 = \underbrace{C^{20}H^{22}}_{\text{Hydrure de décylène.}}$$

J'ai confirmé cette équation, en dosant l'iode mis à nu dans la réaction, au moyen d'une solution étendue d'acide sulfureux. Le poids de cet iode indique en effet la quantité d'acide iodhydrique décomposée pour fournir de l'hydrogène, dont une partie se fixe sur le cymène, tandis que le reste devient libre. Or, la dernière proportion a été mesurée directement ; en déduisant l'iode correspondant à l'hydrogène libre de celui qui a été dosé par l'acide sulfureux, on trouve le poids de l'iode correspondant à l'hydrogène fixé sur le cymène. Ce poids s'accorde exactement avec l'équation précédente.

La transformation à peu près intégrale du carbure extrait du goudron de houille en hydrure de décylène, sous l'influence de l'acide iodhydrique, prouve que ce carbure est constitué surtout par la tétraméthylbenzine. En effet, dans ces conditions, la diéthylbenzine et les autres métamères ne se changent que partiellement en hydrure de décylène, une portion toujours notable des carbures complexes se dédoublant sous l'influence de l'acide iodhydrique, en reproduisant les hydrures saturés qui répondent aux deux carbures générateurs (1).

La théorie générale que j'ai proposée (p. 84) pour expliquer l'existence des homologues de la benzine dans le goudron de houille trouve donc une nouvelle vérification dans la présence du cymène.

J'ajouterai que la même théorie conduit à regarder comme probable la présence des divers métamères du cymène dans le goudron de houille. Or l'expérience n'est point contraire à cette conséquence, car elle indique en même temps que l'existence prédominante de la tétraméthylbenzine, la présence probable d'une petite quantité des carbures métamères.

En effet, la masse principale du carbure décrit précé-

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 787.

demment, soumise à l'action d'un excès d'acide iodhydrique, se change en hydrure de décylène; mais il apparaît dans sa décomposition une très-petite quantité d'un carbure forménique très-volatil (hydrure d'hexylène?). Cette circonstance me porte à admettre dans le cymène du goudron de houille la présence de quelqu'un de ses métamères, mélangé en faible proportion. Je suis même porté à regarder ce métamère comme n'étant autre que la diéthylbenzine, à cause de la parenté étroite qui existe entre la diéthylbenzine et la naphtaline, carbure contenu en si grande quantité dans le goudron de houille. L'un et l'autre de ces carbures dérivent en effet de l'union de 2 molécules éthyliques et de 1 molécule benzénique :

Naphtaline.................	$C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]$,
Diéthylbenzine..............	$C^{12}H^4[C^4H^4(C^4H^6)]$.

Or, il suffit de concevoir l'hydrogénation de la naphtaline pour passer de ce carbure à la diéthylbenzine. J'ai observé en effet que cette hydrogénation s'effectue sous l'influence de l'acide iodhydrique, c'est-à-dire en définitive par la réaction de l'hydrogène naissant sur la naphtaline. On conçoit, dès lors, que cette même hydrogénation puisse avoir lieu dans le cours des réactions pyrogénées.

Si ces vues sont exactes, il est probable que les huiles de goudron de houille contiennent également l'éthylbenzine

$$C^{12}H^4(C^4H^6),$$

c'est-à-dire le produit normal de l'hydrogénation du styrolène,

$$C^{12}H^4(C^4H^4)(-),$$

puisque le styrolène existe réellement dans le goudron de houille.

On peut encore invoquer à l'appui de cette opinion la présence de la naphtaline dans le goudron de houille ; car la naphtaline, soumise à l'influence de certains agents hy-

drogénants, se change, comme je l'ai reconnu, en éthylbenzine et hydrure d'éthylène (1).

Ainsi se trouveraient expliquées les grandes difficultés que l'on a rencontrées jusqu'ici dans la préparation du xylène pur ou diméthylbenzine, ce carbure étant isomérique avec l'éthylbenzine, quoique un peu moins volatil.

Beaucoup d'autres cas de métamérie, analogues aux précédents, et produits par les mêmes réactions générales, doivent encore exister parmi les carbures du goudron de houille.

III. *Hydrures de naphtaline*, $C^{20}H^{10}$ et $C^{20}H^{12}$.

Voici d'autres corps, prévus par la théorie des actions réciproques des carbures d'hydrogène soit entre eux, soit avec l'hydrogène, et qui se rencontrent en effet dans le goudron de houille : je veux parler des hydrures dérivés des carbures incomplets, tels que la naphtaline, l'acénaphtène, l'anthracène, etc. Je vais m'attacher spécialement aux hydrures de naphtaline.

Lorsque la naphtaline est soumise à l'influence ménagée des agents hydrogénants, et spécialement à celle de l'acide iodhydrique, ou bien encore aux réactions successives du potassium et de l'eau (p. 157), elle se change en un hydrure, $C^{20}H^{10}$:

$$C^{20}H^{8} + H^{2} = C^{20}H^{10}.$$

La formation d'un second hydrure, $C^{20}H^{12}$, est probable (*voir* la théorie des corps aromatiques, p. 77 de ce volume), quoique je n'aie pas encore réussi à isoler cet hydrure à l'état de pureté.

L'existence des mêmes hydrures de naphtaline dans le goudron de houille peut donc être prévue. Elle est encore prévue, en tant que le premier hydrure, $C^{20}H^{10}$, représente un polymère de l'acétylène (p. 60).

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788 (1867).

J'ai réussi à confirmer ces prévisions et à extraire du goudron de houille un carbure nouveau, qui offre la composition et les propriétés de l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$.

Ce carbure peut être isolé en suivant exactement la même marche que pour le cymène, mais en dirigeant l'attention sur les carbures volatils entre 200 et 210 degrés. Ce sont surtout les huiles lourdes qui peuvent fournir l'hydrure de naphtaline en proportion notable.

Après avoir rectifié ces huiles à plusieurs reprises et isolé la partie qui bout entre 200 et 220 degrés, on l'agite avec des solutions alcalines, puis avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On rectifie alors de nouveau, et on précipite la naphtaline, à l'aide de traitements réitérés par une solution alcoolique d'acide picrique, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un carbure privé d'action sur ce réactif.

Ce carbure, qui bout vers 205 degrés, répond à la composition $C^{20}H^{10}$: il est identique avec celui qui résulte de la réaction ménagée de la naphtaline sur l'acide iodhydrique. C'est un liquide doué d'une odeur forte et désagréable, tout à fait distincte de celle du cumolène. Il se dissout à froid dans l'acide nitrique fumant, avec dégagement de chaleur, mais sans production de vapeur nitreuse, pourvu que l'on ait soin de faire le mélange peu à peu et en refroidissant le tout. Le produit nitré résultant est liquide.

L'acide sulfurique fumant et même l'acide ordinaire dissolvent l'hydrure de naphtaline, surtout avec le concours d'une légère chaleur. Le brome l'attaque immédiatement, avec dégagement d'acide bromhydrique. Ce carbure ne précipite pas, lorsqu'on le mélange avec une solution alcoolique d'acide picrique. Il ne forme pas non plus, avec l'iodure de potassium ioduré, d'iodure cristallisé.

La propriété la plus frappante de l'hydrure de naphtaline est la suivante : ce carbure, chauffé au rouge dans un

tube de verre scellé, régénère la naphtaline :

$$\underbrace{C^{20}H^{10}}_{\text{Hydrure de naphtaline.}} = \underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + H^{2}.$$

D'après les essais auxquels je me suis livré, il semble exister aussi dans le goudron de houille un autre hydrure liquide, $C^{20}H^{12}$, correspondant au perchlorure de naphtaline, $C^{20}H^{8}Cl^{4}$. Le point d'ébullition de cet hydrure est compris entre celui du cymène, $C^{20}H^{14}$, et celui du premier hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$. Mais le nouveau corps est tellement analogue avec ces deux autres carbures, que la séparation exacte d'un tel carbure, au sein d'un pareil mélange, ne peut guère être réalisée avec certitude, dans l'état présent de nos connaissances.

Quoi qu'il en soit, il demeure établi que les hydrures de naphtaline, ou tout au moins le premier d'entre eux, accompagnent la naphtaline dans le goudron de houille. J'ajouterai encore, pour n'y plus revenir, que la présence dans le goudron de houille d'un *hydrure d'acénaphtène*. $C^{24}H^{12}$ (1), liquide et bouillant vers........... 250 à 260 degrés, et celle de l'*hydrure d'anthracène*......... $C^{28}H^{14}$ (2), liquide et bouillant vers.................. 285 degrés, me paraissent également probables. J'admets l'existence de ces corps d'après l'examen que j'ai fait des huiles lourdes volatiles entre 250 et 300 degrés, et leur comparaison avec les hydrures qui résultent de l'action ménagée de l'acide iodhydrique sur l'acénaphtène et sur l'anthracène.

IV. *Anthracène*, $C^{28}H^{10}$.

Dans la distillation du goudron de houille, on obtient, après la naphtaline, divers carbures solides et lamelleux,

(1) La théorie indique encore l'existence de deux autres hydrures d'acénapthène, $C^{24}H^{14}$ et $C^{24}H^{16}$ (*voir* plus loin p. 240).

(2) Probablement identique avec le ditolyle de M. Fittig.

que l'on débarrasse par pression ou par essorage des liquides dont ils sont imprégnés. La masse ainsi préparée constitue ce que l'on appelle l'*anthracène brut.* C'est un mélange d'un grand nombre de corps distincts, tant carbures que composés oxygénés. M. Anderson a retiré de ce mélange, il y a quelques années, par une série de cristallisations dans les huiles légères de houille, un carbure déterminé qu'il a désigné spécialement sous le nom d'*anthracène :* ce nom avait été déjà employé par MM. Dumas et Laurent pour désigner un carbure analogue. D'après M. Fritzsche, le carbure précédent est encore un mélange; car ce savant a réussi à en séparer cinq ou six nouveaux principes définis qu'il distingue par diverses propriétés, et spécialement à l'aide d'un nouveau réactif anthracéno-nitré, dont le mode de préparation n'est pas encore parfaitement connu (1).

Dans un voyage que ce savant distingué a fait récemment à Paris, il a bien voulu me communiquer quelques-uns des produits qu'il a découverts et un échantillon de son réactif. Guidé par ces indications, j'ai repris l'étude des produits que j'avais obtenus précédemment, dans les actions réciproques des carbures d'hydrogène, et spécialement celle du carbure auquel j'avais attribué le nom d'*anthracène* : j'ai soumis tous ces corps à de nouvelles purifications, de façon à les amener au même état de pureté que les produits définis par M. Fritzsche. Ce sont ces nouveaux résultats que je vais développer ici, d'après mes expériences personnelles. J'exposerai d'abord la préparation de l'anthracène pur; j'établirai ses relations chimiques avec le toluène et avec la benzine, soit par analyse, soit par synthèse, relations entièrement conformes à celles que j'avais définies par mes expériences antérieures et qui fixent la formule et la constitution de ce carbure; enfin j'en décrirai

---

(1) *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, 12 mars 1867. —*Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. LXIV, p. 1037 (1867).

les propriétés chimiques et physiques les plus générales.

1. *Préparation de l'anthracène pur.* — La préparation de l'anthracène pur est une opération longue et pénible. On peut la réaliser avec certitude, en suivant la marche que voici :

1° On prend la matière solide qui passe après la naphtaline, dans la distillation du goudron de houille, c'est-à-dire l'anthracène brut, et on distille cette substance avec précaution. On recueille séparément ce qui passe depuis 340 degrés jusqu'au point d'ébullition du mercure, et on continue encore la distillation pendant quelque temps, après que ce point a été atteint. On reprend le produit distillé entre ces limites, et on le distille de nouveau, jusqu'à ce que le thermomètre placé dans la cornue marque 350 degrés. Ce qui reste alors *dans la cornue* est constitué en grande partie par de l'anthracène proprement dit.

2° On fait bouillir cette masse avec de l'huile légère de houille (portion volatile entre 120 et 150 degrés), et on filtre la liqueur bouillante. Par refroidissement, elle se prend en une masse cristalline. On exprime le tout sous la presse, et jusqu'à ce que la substance placée entre des papiers buvards cesse de les tacher. On répète quatre ou cinq fois ces opérations : dissolution, cristallisation, expression de la matière.

Le produit finalement obtenu est jaunâtre ; il fournit, avec le réactif anthracéno-nitré, de belles lamelles rhomboïdales, tantôt violettes, tantôt simplement bleues, mais que je regarde dans tous les cas comme produites par l'anthracène souillé seulement par des traces de matière étrangère. Une ou deux nouvelles cristallisations dans les huiles légères de houille ne modifient que légèrement ce produit, la teinte des lamelles fournies par le réactif se rapprochant peu à peu d'une teinte violette, sans parvenir encore à la belle couleur rose-violacé qui caractérise l'anthracène pur.

3° A ce moment, c'est-à-dire après quatre ou cinq cristallisations dans l'huile de houille, il faut changer de dissolvant. L'alcool, qui aurait été peu efficace au début de la purification, devient au contraire très-utile vers la fin. Une seule cristallisation dans l'alcool fournit alors l'anthracène à peu près pur, très-nettement cristallisé en lamelles rhomboïdales à arêtes bien définies, et capable de produire avec le réactif anthracéno-nitré des lamelles rhomboïdales d'un rose violacé tout à fait caractéristique.

L'anthracène ainsi purifié peut être employé dans la plupart des réactions. Cependant il est encore teinté en jaune et il ne manifeste pas la fluorescence violette de l'anthracène absolument pur. Des cristallisations réitérées dans l'alcool permettent, à la rigueur, de compléter la purification. Mais pour obtenir alors du premier coup le corps tout à fait pur, il vaut mieux le soumettre à une sublimation ménagée.

4° A cet effet, on introduit le produit purifié par les opérations précédentes dans une cornue tubulée, de grandeur telle, que la matière fondue en remplisse environ la dixième partie. On chauffe la matière sur un bec de gaz, de façon à la maintenir à une température un peu supérieure à celle de la fusion, sans atteindre cependant celle de l'ébullition. Dans ces conditions, l'anthracène se sublime lentement et vient se condenser dans le col de la cornue. Quand celui-ci est rempli par les lamelles minces et légères de l'anthracène, on éteint le bec de gaz et on laisse refroidir. On détache alors, à l'aide de douces secousses, le produit sublimé, et on le fait tomber dans un petit flacon à large ouverture; puis on recommence la sublimation.

Les premières parties d'anthracène ainsi obtenues sont absolument pures, en lamelles brillantes, incolores, douées d'une belle fluorescence violette. Elles fournissent avec le réactif de M. Fritzsche des lamelles d'un rose violacé, sans aucun mélange.

Cependant, en répétant à plusieurs reprises la sublima-

tion, on finit par obtenir des produits offrant une très-légère nuance jaune, quoique constitués encore par de l'anthracène pur. On peut les blanchir par une nouvelle sublimation.

Dans tous les cas, on arrête alors l'opération et on fait redissoudre dans l'huile légère de houille le contenu fortement coloré de la cornue. Après une nouvelle cristallisation de ce résidu dans l'alcool, on recommence la purification par sublimation.

En suivant la marche qui vient d'être indiquée, on obtient à coup sûr et sans tâtonnement l'anthracène pur. Au contraire, ce résultat ne peut pas toujours être réalisé lorsqu'on se borne à traiter par les dissolvants les produits bruts extraits du goudron de houille; en effet, ces produits sont très-compliqués, et il arrive souvent que les traitements réitérés que l'on en fait, au moyen d'un dissolvant, convergent vers des carbures fort différents de l'anthracène véritable.

Exposons maintenant les propriétés de l'anthracène préparé comme il vient d'être dit.

2. *Propriétés physiques.* — C'est un carbure cristallisé, d'un blanc éclatant, lamelleux, doué d'une fluorescence violette, laquelle se manifeste seulement lorsque le carbure est absolument pur. Lorsqu'il a été cristallisé uniquement dans l'alcool, l'anthracène conserve souvent une légère teinte jaune, qui fait disparaître la fluorescence violette. Il cristallise en tables rhomboïdales, souvent tronquées sur deux sommets, ce qui leur donne une apparence d'hexagone sous le foyer du microscope. Du reste, cette même apparence cristalline appartient à un grand nombre de carbures pyrogénés. Observée sur l'anthracène, elle n'est bien déterminée que lorsque le carbure est très-pur; autrement, il se présente en lamelles à faces courbes et contournées, mal définies.

3. *Action de la chaleur.* — Soumis à l'action de la cha-

3° A ce moment, c'est-à-dire après q[illegible] degrés, en tallisations dans l'huile de houille, il fa[illegible]idement sous vant. L'alcool, qui aurait été peu effi[illegible]ide cristallise purification, devient au contraire trè[illegible]un thermomètre seule cristallisation dans l'alcool [illegible] degrés (1), pen- cène à peu près pur, très-netteme[illegible]n et de solidifica- rhomboïdales à arêtes bien défin[illegible]ciles à définir rigou- avec le réactif anthracéno-nitr[illegible]ant (p. 194). d'un rose violacé tout à fait [illegible] au sein d'un bain-

L'anthracène ainsi purifié [illegible] aucune volatilisa- part des réactions. Cepend[illegible] en fusion, c'est-à- et il ne manifeste pas la flu[illegible]ublime très-aisément, en absolument pur. Des cris[illegible]itante, et en fournissant permettent, à la rigueur[illegible] et micacés. Si l'on pour obtenir alors du [illegible] le point d'ébullition du pur, il vaut mieux le s[illegible]ébullition et distille sous la

4° A cet effet, o[illegible]âtre, à aspect cristallin. opérations précéde[illegible] s'altère toujours pendant deur telle, que la [illegible]urifier l'anthracène par une dixième partie. O[illegible]ature inférieure à son point façon à la main[illegible]ir incolore. à celle de la [illegible] l'anthracène donne lieu à l'ébullition. [illegible]tes. En effet, ce point est lentement e[illegible] qui semblerait devoir ré- nd [illegible] comme il résulte des rappro- s de [illegible] carbures qui dérivent du to- id[illegible] progressive.

[illegible]............. $C^{28}H^{14}$,
[illegible] représentant
[illegible] vers....... 280 degrés;
[illegible] $(C^{14}H^6)^2$ ou.... $C^{28}H^{12}$,
.... 292 degrés.
[illegible]ne. $(C^{14}H^5)^2$ ou $C^{28}H^{10}$,
.... 305 ou 310 degrés.

...it encore calculer le point d'ébullition de l'an-...r diverses autres analogies ; on arriverait, dans ...s, à un point d'ébullition voisin de 310 ou 320 de-...es. Or ce point est bien éloigné de la température de ...00 degrés, au voisinage de laquelle distille l'anthracène. Aussi je suis porté à croire que l'anthracène éprouve, avant d'entrer en ébullition, quelque changement analogue à ceux que subissent le phosphore, le soufre ou le styrolène. Il semble qu'il soit ainsi transformé par la chaleur en un corps polymère, lequel reviendrait à l'état d'anthracène sous l'influence de la distillation.

Une telle transformation de l'anthracène en polymère s'accorde avec la constitution que j'attribue à ce carbure (*voir* p. 63), puisqu'il représente un composé incomplet et dès lors susceptible de polymérie. Elle s'accorde également avec la métamorphose du même carbure en un corps beaucoup moins soluble, sous l'influence de la lumière, métamorphose observée par M. Fritzsche. Enfin je citerai à l'appui de cette opinion mes propres observations, relatives à l'action de l'iode et à celle de l'acide iodhydrique, lesquels fournissent avec l'anthracène des dérivés polymériques, comme je l'exposerai tout à l'heure.

4. *Dissolvants.* — L'anthracène est très-peu soluble dans la plupart des dissolvants, à la température ordinaire. Mais l'alcool bouillant, et surtout les huiles légères de houille, à l'ébullition, le dissolvent en quantité plus grande. Il se dépose de nouveau et presque en totalité pendant le refroidissement.

5. *Action des réactifs généraux.* — Je citerai l'acide sulfurique fumant et l'acide sulfurique ordinaire, l'acide nitrique fumant, le brome, l'iode, le potassium.

1° L'anthracène pur, chauffé légèrement avec l'*acide sulfurique* fumant, s'y dissout peu à peu et complétement, en formant une solution verdâtre. Cette dissolution peut être étendue d'eau, sans fournir aucun précipité : elle renferme

leur, l'anthracène fond, un peu au-dessus de 200 d
un liquide limpide, mais qui se colore assez rapide
l'influence prolongée de la chaleur. Ce liquide
de nouveau pendant le refroidissement, et un t
plongé dans la masse se maintient vers 210 de
dant la solidification. Les points de fusion et
tion de l'anthracène sont d'ailleurs difficiles
reusement, ainsi qu'il a été dit plus haut (

A 100 degrés, dans un tube plongé au
marie bouillant, l'anthracène n'éprouve
tion sensible. Mais le carbure maintenu
dire vers 210 à 220 degrés, se subli
répandant une odeur fétide et irrita
de petits cristaux lamelleux, brillan ... posés
porte la température jusque vers l ... ples.
mercure, l'anthracène entre en ébu ... ique *fumant*
forme d'une masse d'un blanc jau ... d'un fer rouge
Cependant une portion notable ... avec formation de
cette opération. Aussi doit-on p ... dont plusieurs sont
sublimation opérée à une tempé ... rson a fait une étude
d'ébullition, si on veut l'obte

Le point d'ébullition de ... l'anthracène, avec for-
quelques remarques intéress ... corps bromés (2).
beaucoup plus élevé que ... au avec l'*iode*, est
pondre à la formule C ... d'acide iodhydrique et
chements suivants, ... use.
luène par une déshyd ... sur l'anthracène en pro-
Le ditolyle, (C ... able, renfermant une cer-
carbure que je rega ... ison.
hydrure d'anth ... thracène, comme le styro-
ilbène ou dit ... l'iode, une transforma-
vers....
ble donc que
bouillie

Tempéra

(1) ... t. CXXII, p. 301 (1862).

(2) ... étudiés par Anderson comme ... Br^2 et $C^{28}H^8Br^4$.

à des polymères du carbure ou à

l'anthracène, forme un
iques de la naph-

d nombre de
des combinai-
ci l'acide picrique
itzsche.
présence de l'acide pi-
iqueur à peu près saturée,
d'anthracène, cristallisé en
ai a été décrit précédemment
alement comment un excès d'al-
grande facilité cette combinaison.
plus caractéristique encore pour l'an-
at pur, est celui que l'anthracène forme
éactif anthracéno-nitré. Il suffit de verser
la dissolution de ce réactif dans le toluène
celle d'anthracène placée au foyer du micro-
ar voir apparaître, soit immédiatement, soit par
ion spontanée, de belles lamelles rhomboïdales,
teinte rose-violacé. Mais pour peu que l'anthracène
oit pas absolument pur, il fournit en même temps,
ec le réactif, un composé moins soluble, dérivé d'un autre carbure, et qui se précipite d'abord, sous la forme de minces lamelles prismatiques brunes : cependant les lamelles violettes anthracéniques ne tardent pas à se déposer, par suite de l'évaporation spontanée de la liqueur.

A un degré de purification un peu moins avancé, l'anthracène du goudron de houille ne fournit plus de lamelles roses, mais seulement de belles lamelles bleues, semblables d'aspect aux lamelles roses, et qui me paraissent être, au moins dans certains cas, constituées par de l'anthracène associé à une très-petite quantité de matières étrangères.

Enfin, quand les matières étrangères sont plus abondantes, toute réaction spécifique de l'anthracène cesse de se manifester avec le réactif de M. Fritzsche, bien que la masse principale puisse être encore formée par l'anthracène.

7. *Constitution de l'anthracène.* — Jusqu'ici j'ai décrit très-minutieusement la préparation et les réactions du carbure que je désigne sous le nom d'anthracène. Il me reste maintenant à démontrer que ce carbure est bien identique avec le composé désigné sous cette dénomination dans les Mémoires précédents, lequel représente un dérivé normal du toluène (p. 129 et 131),

$$2\,C^{14}H^{8} = C^{28}H^{10} + 3\,H^{2},$$

et se forme également par la réaction de l'éthylène sur la benzine (p. 13 et 18),

$$2\,C^{12}H^{6} + C^{4}H^{4} = C^{28}H^{10} + 3\,H^{2},$$

par celle du styrolène sur la benzine (p. 17),

$$C^{16}H^{8} + C^{12}H^{6} = C^{28}H^{10} + 2\,H^{2},$$

et par un grand nombre d'autres réactions pyrogénées exposées dans le présent volume.

J'ai obtenu cette démonstration à la fois à l'aide des méthodes synthétiques et à l'aide des méthodes analytiques.

En effet, l'anthracène préparé, soit par l'action de la chaleur sur le toluène, soit par l'union du styrolène avec la benzine, offre les diverses propriétés physiques et chimiques de l'anthracène extrait du goudron de houille, à l'aide des procédés décrits précédemment.

La réaction de M. Fritzsche, de même que toutes les autres, peut être reproduite sur le carbure que j'ai préparé, soit avec le toluène, soit avec le styrolène et la benzine. Mais en opérant sur le carbure obtenu dans ces circonstances, de même que sur le carbure obtenu dans les traitements du goudron de houille, la réaction précédente est délicate et demande quelques précautions pour être

reproduite. Si l'on se bornait à purifier le carbure dérivé du styrolène et de la benzine par une distillation, suivie d'une seule cristallisation dans les dissolvants, on obtiendrait seulement avec le réactif de belles lamelles bleues; de même que si l'on opérait sur le carbure du goudron de houille incomplétement purifié. Ce n'est que par une suite méthodique de traitements, semblables à ceux qui ont été décrits pour le carbure du goudron de houille, que l'on amène l'anthracène formé dans les réactions pyrogénées à offrir les lamelles rose-violacé, avec leur nuance spécifique.

Au contraire, j'ai vérifié qu'il est très-facile d'obtenir du premier coup ces lamelles avec leur teinte propre et tous leurs caractères, lorsqu'on prépare l'anthracène au moyen du toluène chloré, décomposé par l'eau dans un tube scellé que l'on chauffe vers 200 degrés (1).

A ces preuves synthétiques, on peut joindre des preuves analytiques, non moins décisives et exécutées sur le carbure même extrait du goudron de houille : je veux parler des réactions que l'anthracène éprouve sous l'influence de l'acide iodhydrique.

En effet, l'anthracène, chauffé à 280 degrés, avec 100 fois son poids d'acide iodhydrique, se transforme en donnant naissance à trois carbures nouveaux, tous trois appartenant à la série forménique, et que j'ai séparés à l'aide d'une double série de distillations fractionnées. Ce sont :

1° L'hydrure de tétradécylène, $C^{28}H^{30}$, produit principal, qui bout vers 240 degrés,

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène}} + 10\,H^2 = \underbrace{C^{28}H^{30}}_{\text{Hydrure de tétradécylène}};$$

2° L'hydrure d'heptylène, $C^{14}H^{16}$, qui bout vers 95 de-

(1) Limpricht, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 307.

grés, peu abondant,

$$C^{28}H^{10} + 11H^2 = 2C^{14}H^{16};$$

3° Et un carbure oléagineux, presque solide, assez abondant, qui ne distille pas encore à 360 degrés, et qui répond probablement à la formule $C^{56}H^{58}$, c'est-à-dire qu'il semble dériver de la condensation de 2 molécules d'anthracène,

$$2C^{28}H^{10} + 18H^2 = 2C^{56}H^{58}.$$

Ce carbure offre en effet la composition et les propriétés générales des carbures forméniques : même résistance aux acides sulfurique fumant, nitrique fumant, au brome, etc. Je pense qu'il dérive d'un premier carbure, polymère de l'anthracène, et formé d'abord sous l'influence de l'iode, conformément à ce qui a été dit tout à l'heure.

Les expériences qui précèdent avaient été exécutées d'abord avec de l'anthracène purifié par les procédés de M. Anderson ; je les ai reproduites récemment avec l'anthracène absolument pur.

En opérant avec de l'anthracène purifié par les procédés de M. Anderson, et mis en présence de 20 parties d'hydracide à 280 degrés, j'ai obtenu :

1° Une quantité considérable de toluène, produit principal, engendré par dédoublement,

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + 3H^2 = \underbrace{2C^{14}H^8}_{\text{Toluène.}};$$

2° Une trace de benzine,

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} + 4H^2 = \underbrace{2C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthylène.}};$$

3° Et une petite quantité d'un carbure liquide, offrant les propriétés de l'hydrure d'anthracène, $C^{28}H^{14}$.

Ces diverses expériences confirment, par voie d'analyse, les résultats relatifs à la formation de l'anthracène, soit au

moyen du toluène décomposé par la chaleur, soit au moyen de la benzine et de l'éthylène, expériences que j'ai relatées plus haut (p. 216). Elles concourent ainsi à fixer d'une manière définitive la vraie formule et la constitution véritable de l'anthracène (*voir* p. 28 et 63),

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène.}} = \underbrace{C^4H^2[C^{12}H^4(C^{12}H^4)]}_{\text{Acétylodiphénylène.}}$$

Tels sont les résultats fournis par l'étude de l'anthracène. J'ai développé ces résultats avec le plus grand soin, parce que ce carbure me paraît être le point de départ de toute une série de nouveaux carbures qui en dérivent.

En effet, l'examen des produits successifs obtenus dans la distillation de l'anthracène brut montre que ladite substance est un mélange et qu'elle fournit toute une série de carbures, volatils depuis 300 jusqu'à 400 degrés et au-dessus. Les apparences de tous ces carbures sont à peu près les mêmes, ainsi que celles de leurs solutions alcooliques et de leurs combinaisons picriques. Traités par l'alcool, ces corps se séparent en divers produits, inégalement fusibles, solubles et volatils. Tous ces résultats concourent à indiquer l'existence de mélanges, sans doute fort complexes, et comparables à ceux qui constituent les homologues de la benzine, dans les huiles légères de houille. Je suis porté à admettre de même l'existence des homologues de l'anthracène dans le goudron de houille :

$$C^{28}H^{10} + nC^2H^2.$$

La paranaphtaline, étudiée autrefois par M. Dumas, corps fusible vers 180 degrés, et représenté par lui sous la formule

$$C^{30}H^{12},$$

formule que je propose d'écrire de la manière suivante :

$$C^{28}H^8(C^2H^4),$$

la paranaphtaline, dis-je, représenterait le second terme de la série (méthylanthracène).

Le rétène, corps fusible à 95 degrés et représenté par la formule

$$C^{36}H^{18} = C^{28}H^{10} + 4C^2H^2,$$

c'est-à-dire (*voir* p. 141)

$$C^{28}H^8\{C^2H^2[C^2H^2[C^2H^2(C^2H^4)]]\},$$

serait le cinquième terme de la série.

On peut même préciser davantage la génération théorique de ces carbures et indiquer par quelles méthodes synthétiques leur formation pourra être obtenue : il suffit de se reporter à la génération de l'anthracène au moyen du toluène. Deux molécules de toluène se soudent en effet, en perdant de l'hydrogène, pour constituer l'anthracène :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^8 \\ C^{14}H^8 \end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{28}H^{10} = C^4H^2[C^{12}H^4(C^{12}H^4)].$$

De même 2 molécules de xylène doivent engendrer le carbure $C^{32}H^{14}$:

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{10} \\ C^{16}H^{10} \end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{32}H^{14} = C^4H^2[C^{14}H^6(C^{14}H^6)].$$

De même encore un carbure (rétène ou isomère)

$$C^{36}H^{18} = C^4H^2[C^{16}H^8(C^{16}H^8)]$$

dérivera de 2 molécules de cumolène, $C^{18}H^{12}$, etc.

Enfin deux carbures distincts de la série benzénique doivent s'associer, pour constituer les termes homologues intermédiaires, tels que les suivants :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^8 \\ C^{16}H^{10} \end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{30}H^{12} = C^4H^2[C^{12}H^4(C^{14}H^6)],$$

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^8 \\ C^{18}H^{12} \end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{32}H^{14} = C^4H^2[C^{12}H^4(C^{16}H^8)],$$

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^8 \\ C^{18}H^{12} \end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^{34}H^{16} = C^4H^2[C^{14}H^6(C^{16}H^8)].$$

Il faudrait encore joindre à cette liste les dérivés des métamères des carbures benzéniques, c'est-à-dire les dérivés de l'éthylbenzine, de l'éthyltoluène, etc.

On aperçoit ici l'existence d'une multitude de carbures pyrogénés, engendrés en vertu de certaines lois générales, qui sont celles de l'action réciproque des carbures d'hydrogène : tous ces carbures répondent au même type que l'anthracène, et, par une filiation plus éloignée, au même type que l'acétylène :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} - 3H^2 = C^4H^2.$$

La complexité des carbures du goudron de houille est donc facile à comprendre. Ce n'est pas tout : quelques-uns des carbures contenus dans l'anthracène brut représentent probablement des corps dérivés de la benzine, de l'anthracène lui-même et des autres corps pyrogénés déjà connus, par condensation et combinaison réciproque, accompagnée de fixation ou d'élimination d'hydrogène, mais suivant des rapports différents de ceux qui président à la formation de l'anthracène et des homologues. Plusieurs de ces corps seraient les hydrures de la série anthracénique. Il est facile de reconnaître qu'un certain nombre de ces carbures doivent offrir des relations de métamérie remarquables. Je me bornerai à en citer un seul exemple : la formule $C^{36}H^{12}$, attribuée au chrysène, représente une série de métamères tels que :

1° Le *triphénylène*, dérivé de la benzine seule

$$C^{12}H^4[C^{12}H^4(C^{12}H^4)],$$

et dont j'ai décrit la formation (1) et les métamorphoses (2);

2° L'*acétylophénylonaphtène,* dérivé de l'acétylène, de

---

(1) *Annales*, 4e série, t. IX, p. 457.

(2) *Voir* le présent volume, p. 34 et 36.

la benzine et de la naphtaline

$$C^4H^2[C^{12}H^4(C^{20}H^6)];$$

3° Le *diacétylanthracène,* dérivé de l'acétylène et de l'anthracène

$$C^4H^2[C^4H^2(C^{28}H^8)];$$

etc., etc.

L'existence de tous ces corps me paraît d'ailleurs probable, et leur mode de formation est indiqué par leur formule même.

Sans insister davantage sur les nombreux carbures dont le point d'ébullition, supérieur à celui du mercure, et la faible solubilité dans les dissolvants rendent l'étude et la séparation fort difficiles, je vais maintenant parler de deux nouveaux carbures cristallisés, que j'ai découverts dans le goudron de houille, et dont la volatilité est comprise entre celle de la naphtaline et celle de l'anthracène : je veux dire le fluorène et l'acénaphtène. Le dernier de ces carbures est surtout remarquable; il peut être reproduit par synthèse, et son étude fournit de nouvelles preuves à l'appui de la théorie des actions réciproques entre les carbures d'hydrogène.

V. *Fluorène.*

Le fluorène est un nouveau carbure cristallisé, contenu dans l'anthracène brut et dans les huiles lourdes du goudron de houille.

1. *Préparation.* — On peut extraire le fluorène de l'anthracène brut, par des distillations fractionnées, dirigées de façon à isoler le produit définitivement volatil entre 300 et 310 degrés; on fait ensuite recristalliser ce dernier corps à plusieurs reprises dans l'alcool. Au lieu d'opérer ainsi, j'ai trouvé préférable de retirer le fluorène des huiles lourdes, lesquelles jouent dans sa purification le rôle d'un premier dissolvant. Au surplus, voici la suite des diverses tions qui conduisent à isoler le fluorène:

1° On opère sur les huiles lourdes, après les avoir séparées par essorage de la naphtaline et de l'anthracène bruts, et on distille ces huiles dans une cornue munie d'un thermomètre, en fractionnant les produits. On recueille séparément ce qui passe la première fois entre 300 et 350 degrés, et on soumet ce liquide à une nouvelle rectification, en recueillant ce qui passe cette fois entre 300 et 340 degrés. Le nouveau liquide, abandonné au repos, ne tarde pas à déposer une matière solide et cristalline.

2° Au bout de quelques jours, on jette le tout sur un filtre et on laisse égoutter la masse; puis on la place entre des papiers buvards, renouvelés à plusieurs reprises, de façon à absorber le liquide, et on termine en comprimant la substance, jusqu'à ce que les papiers buvards ne soient plus tachés.

3° On introduit alors la substance solide dans une cornue et on la distille avec un thermomètre; on recueille séparément ce qui passe entre 300 et 305 degrés.

4° On fait recristalliser ce produit dans l'alcool bouillant : le fluorène se dépose sous la forme d'une substance blanche, lamelleuse, fusible à 112 degrés, très-fluorescente. Cependant le fluorène ainsi obtenu n'est pas encore tout à fait pur : il renferme un corps oxygéné, dont la séparation complète est extrêmement difficile.

5° Pour réaliser cette séparation, on redistille le fluorène obtenu précédemment, et on recueille ce qui passe vers 300 degrés.

6° Enfin on fait recristalliser une dernière fois le produit dans l'alcool.

2. *Propriétés physiques.* — Le fluorène ainsi préparé est un beau corps blanc, lamelleux; il est doué d'une magnifique fluorescence violette, bien plus prononcée que celle de l'anthracène. Il possède une odeur pénétrante, fade et douceâtre, en même temps que pénible à respirer : cette odeur est facile à discerner parmi celles des vapeurs exhalées par

les chaudières dans lesquelles on refond le bitume destiné aux trottoirs. Le fluorène fond à 113 degrés et bout vers 305 degrés (température corrigée). Ces deux nombres établissent une différence décisive entre le fluorène et tous les carbures connus.

Placé au fond d'une fiole que l'on chauffe au bain-marie, il se sublime très-lentement sous la forme de petites masses grenues, caractère qui le distingue de l'anthracène. Il est assez soluble dans l'alcool bouillant, mais peu soluble dans l'alcool froid.

3. *Réactions générales.* — L'*acide sulfurique* fumant et même l'acide sulfurique ordinaire dissolvent le fluorène, avec le concours d'une douce chaleur, et en prenant une coloration verte. Cette solution peut être étendue d'eau sans rien précipiter; elle renferme un acide fluoréno-sulfurique. La coloration verte paraît due à la présence d'une trace de composés nitreux, car il suffit d'une petite quantité d'acide nitrique pour l'exalter et la faire passer à une belle nuance violacée.

L'*acide nitrique fumant* attaque violemment le fluorène et le dissout, en formant divers composés nitrés fort altérables et qui se précipitent par refroidissement. Ces composés, dissous dans l'huile légère de houille et mélangés avec l'anthracène sous le microscope, fournissent des aiguilles spécifiques, d'une teinte orangé-marron.

Le fluorène, chauffé avec l'*iode* à feu nu, est attaqué, avec dégagement d'acide iodhydrique et formation d'un produit charbonneux. Le même dérivé polymérique prend déjà naissance au bain-marie. Toutefois le fluorène est moins altérable dans ces conditions que l'anthracène.

Le *brome* attaque immédiatement le fluorène, avec dégagement d'acide bromhydrique et production de composés bromés.

Le fluorène fondu est attaqué par le *potassium*, avec formation d'un composé noir. Au contraire, le *sodium* paraît

sans action sur lui. Toutefois, il est difficile d'obtenir un échantillon de fluorène absolument inaltérable par le sodium, en raison de la présence du corps oxygéné déjà signalé.

4. *Réactifs nitrés spéciaux.* — Le fluorène, dissous à chaud dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid, se dépose presque inaltéré pendant le refroidissement. Mais si l'on abandonne le tout à l'évaporation spontanée, il se forme peu à peu un picrate de fluorène, en belles aiguilles rouges. Ce picrate, une fois formé, est décomposé très-facilement par l'alcool en fluorène et acide picrique.

On obtient le même composé en dissolvant ensemble le fluorène et l'acide picrique dans une petite quantité d'huile légère de houille : la liqueur se colore aussitôt en rouge et laisse déposer les aiguilles de picrate en se refroidissant. Ce picrate est fort soluble dans l'huile de houille, circonstance dont il faut tenir compte dans sa préparation.

Le réactif anthracéno-nitré fournit avec le fluorène des lamelles rhomboïdales spécifiques, jaunes, avec une nuance brunâtre, mais qui présentent une teinte marron lorsqu'on les voit par la tranche. La même teinte s'observe à l'œil nu, lorsqu'on laisse la masse s'évaporer à sec sur une lame de verre. C'est là une réaction caractéristique du fluorène.

5. *Composition.* — Les analyses ont fourni pour le fluorène pur des nombres compris d'une part entre 93,5 et 94,0 de carbone, et d'autre part entre 6,5 et 6,2 d'hydrogène. Je n'oserais en conclure aucune formule, car la plupart des carbures pyrogénés offrent une composition voisine de ces limites. Je n'ai pas eu d'ailleurs ce carbure à ma disposition en quantité suffisante pour étudier convenablement ses dérivés.

Cependant le fluorène me semble être un carbure de quelque importance. Non-seulement il existe dans le goudron de houille; mais il se produit dans la décomposition

du rétène par la chaleur (p. 142) et dans quelques autres réactions pyrogénées. Le fluorène doit être produit par quelque réaction régulière exécutée sur des carbures plus simples, et à la façon de l'acénaphtène et de l'anthracène. Mais je préfère m'abstenir de toute hypothèse prématurée sur sa constitution.

VI. *Acénaphtène ou acétylonaphtaline*, $C^{24}H^{10}$.

L'acénaphtène est un beau carbure cristallisé qui se trouve dans le goudron de houille et qui peut être formé synthétiquement par la réaction de la napthaline sur l'éthylène :

$$\underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Acénaphtène.}} + H^{2}.$$

Il se produit sans doute aussi par la réaction directe de la naphtaline sur l'acétylène (1).

L'acénaphtène prend encore naissance, mais en vertu de réactions secondaires qui dérivent de la précédente, dans la réaction de la benzine sur l'éthylène (*voir* p. 11 et 18) et dans la réaction de la benzine sur l'acétylène (2).

J'exposerai d'abord la préparation de l'acénaphtène, puis ses propriétés physiques et chimiques ; j'examinerai ensuite les composés qui résultent de son action sur l'acide picrique, sur le brome, sur l'acide nitrique, etc. ; enfin je développerai quelques considérations théoriques relatives à la constitution de l'acénaphtène.

1. *Préparation*. — Voici comment on prépare l'acénaphtène au moyen du goudron de houille :

1° On prend les huiles lourdes, après les avoir séparées par essorage de la naphtaline et de l'anthracène, et on les

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 467 (1866).

(2) Je crois pouvoir identifier avec l'acénaphtène le carbure cristallisé en aiguilles que j'ai observé dans cette réaction (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 467 (1866).

distille, en recueillant séparément ce qui passe entre 260 et 300 degrés, puis entre 300 et 340 degrés.

On reprend chacun de ces liquides et on le redistille, en mettant à part ce qui passe la seconde fois entre 270 et 290 degrés.

Ce nouveau liquide, abandonné au repos, ne tarde pas à déposer une grande quantité de cristaux, sous la forme de longs et gros prismes, durs et transparents, dont l'aspect ne saurait être confondu avec aucun autre carbure ou composé quelconque extrait du goudron de houille. On isole ces cristaux par décantation. Leur eau mère, soumise à une nouvelle distillation fractionnée, puis refroidie, en fournit une nouvelle proportion.

2° On réunit le tout, on met la masse à égoutter sur du papier buvard, sans la presser, mais en renouvelant le papier jusqu'à ce qu'il cesse absolument d'être taché.

3° A ce moment, on fait dissoudre le produit dans 10 ou 15 fois son poids d'alcool bouillant, et on laisse refroidir lentement la liqueur, en l'entourant d'eau tiède qui se refroidit simultanément. Le lendemain, on trouve dans le vase une magnifique cristallisation d'acénaphtène, en prismes aplatis, brillants et longs de plusieurs centimètres.

Les cristaux, décantés et égouttés sur du papier buvard, sont déjà suffisamment purs. Cependant, lorsqu'on veut les soumettre à l'analyse, il est utile de les faire recristalliser une fois de plus dans l'alcool.

20 litres de l'huile lourde définie ci-dessus ont fourni 200 grammes environ d'acénaphtène pur.

L'acénaphtène est aussi contenu dans les carbures solides qui se déposent au sein des huiles lourdes volatiles entre 300 et 340 degrés. Ces carbures solides, étant soumis à la distillation, fournissent d'abord une certaine quantité d'acénaphtène mêlé de fluorène. L'acénaphtène se retrouve jusque dans les parties qui distillent d'abord entre 310 et 340 degrés. En faisant recristalliser ce mélange de carbures

solides dans les huiles légères de houille, l'acénaphtène reste dans les eaux mères; si l'on évapore celles-ci avec ménagement et de façon à obtenir une suite de cristallisations, on voit reparaître dans les dernières opérations les cristaux aiguillés de l'acénaphtène, avec toutes leurs propriétés fondamentales.

On peut encore faire apparaître l'acénaphtène, en soumettant toute la masse des carbures solides mélangés à une sublimation, dans une fiole dont le fond est chauffé à 100 degrés. Les belles aiguilles de l'acénaphtène, plus volatiles que le fluorène et que l'anthracène, vont déposer dans le col de la fiole.

Enfin, l'acénaphtène peut être manifesté sans aucun traitement dans les carbures solides qui passent entre 310 et 340 degrés. En effet, l'acénaphtène possède la singulière propriété de se séparer par efflorescence des produits pyrogénés plus ou moins pâteux, avec lesquels il peut se trouver mélangé. En raison de cette propriété, les carbures solides qui ont passé entre 310 et 340 degrés, lesquels renferment toujours quelques traces d'huiles lourdes, se couvrent, au bout de quelques jours, d'une efflorescence formée par de longs prismes incolores, brillants, aplatis, aiguillés, tout semblables à l'acide benzoïque sublimé. Il est facile, avec un peu de patience, de trier à l'aide d'une pince un certain nombre de ces cristaux et de vérifier sur eux les propriétés physiques et les réactions de l'acénaphtène.

2. *Synthèse de l'acénaphtène.* — J'ai formé l'acénaphtène synthétiquement, en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif un mélange d'éthylène et de vapeur de naphtaline.

Voici comment on peut extraire l'acénaphtène obtenu dans cette circonstance.

On distille les produits de la réaction, dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre, et l'on rejette d'abord tout ce qui passe jusqu'à 250 degrés : c'est de la naphtaline

Entre 250 et 300 degrés, il passe un mélange
line et d'acénaphtène. Entre 300 et 360 degrés
naphtène, mélangé avec quelques carbures plus
On reprend séparément les deux derniers pro-
les redistille, en recueillant cette fois ce qui
270 et 300 degrés. C'est de l'acénaphtène rete-
un peu de produits étrangers.
recristalliser à une ou deux reprises dans l'al-
'à ce qu'il se manifeste avec toutes ses pro-

uit demeuré dans la cornue à 300 degrés, lors-
ième distillation, fournit encore de l'acénaphtène,
le soumet à la sublimation en le plaçant dans une
le fond est chauffé à 100 degrés. L'acénaphtène
te également dans ce produit par efflorescence
, conformément à ce qui vient d'être dit tout à

ormule. — La formule de l'acénaphtène peut être
d'après son analyse et celle de son composé picrique.
énaphtène a fourni à l'analyse les nombres que voici :

$$\begin{array}{l} C = 93,5 \\ H = \underline{\ \ 6,6} \\ \quad\ \ 100,1 \end{array}$$

mule $C^{24}H^{10}$ exige :

$$\begin{array}{l} C = 93,5 \\ H = \underline{\ \ 6,5} \\ \quad\ \ 100,0 \end{array}$$

carbure se combine avec l'acide picrique en formant
un picrate cristallisé (*voir* p. 231). Ce composé a
i à l'analyse :

$$\begin{array}{l} C = 56,9 \\ H = \ \ 3,4 \end{array}$$

mule $C^{24}H^{10}, C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$ exige :

$$\begin{array}{l} C = 56,4 \\ H = \ \ 3,4 \end{array}$$

Le même picrate, dédoublé par l'ammoniaque aqueuse, a fourni :

Carbure	40,2
Acide picrique	60,2
	100,4

la formule exige :

Carbure	40,2
Acide picrique	59,8
	100,0

La formule $C^{24}H^{10}$ est d'ailleurs corroborée par l'analyse de l'acénaphtène nitré et par celle du bromure d'acénaphtène (*voir* plus loin, p. 232 et 235).

Cette même formule pourrait encore être conclue de la synthèse de l'acénaphtène au moyen de la naphtaline et de l'éthylène, synthèse que j'ai voulu rappeler par le nom d'*acétylonaphtaline* ou, pour abréger, *acénaphtène.*

Il résulte de cette formule que l'acénaphtène est un isomère du phényle. Mais la constitution de ces deux carbures est bien différente, comme le prouvent leur synthèse et leurs réactions. Je montrerai plus loin que les constitutions comparées du phényle et de l'acénaphtène peuvent être prévues et exprimées par la théorie des corps aromatiques, telle que je l'ai formulée dans le présent volume (p. 64 et 72).

4. *Propriétés physiques.* — L'acénaphtène affecte la forme de beaux prismes incolores, brillants, aiguillés et aplatis, terminés aux deux bouts par un double biseau. Telle est sa forme lorsqu'on l'obtient par cristallisation alcoolique ou par sublimation. Dans les huiles lourdes, il se sépare également en beaux prismes incolores, mais durs et cassants à la manière du sulfate de soude, et beaucoup plus volumineux que lorsque le carbure se sépare dans l'alcool.

Son odeur est analogue à celle de la naphtaline, mais plus faible et moins aromatique.

La densité de l'acénaphtène, soit solide, soit fondu, est plus grande que celle de l'eau à la même température.

L'acénaphtène fond un peu au-dessous de 100 degrés et se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline et aciculaire. Un thermomètre plongé dans la masse fondue remonte à 93 degrés et s'y maintient stationnaire pendant toute la durée de la solidification.

L'acénaphtène bout et distille entre 284 et 285 degrés (température corrigée). Maintenu vers 280 degrés, dans un tube scellé, pendant une douzaine d'heures, il n'éprouve aucune altération.

Il est très-soluble dans l'alcool ordinaire bouillant; mais la solution refroidie ne retient guère qu'un centième de son poids d'acénaphtène en dissolution.

5. *Réactions avec les composés nitrés.* — Les solutions alcooliques d'acénaphtène et d'acide picrique, saturées à la température de 20 à 25 degrés, laissent déposer par leur mélange le picrate d'acénaphtène en belles aiguilles rouge-orangé. On obtient également ce composé, en dissolvant à chaud dans l'alcool l'acide et le carbure à équivalents égaux et en laissant refroidir la liqueur (*voir* p. 181).

Le picrate obtenu dans ces conditions se présente en grandes lamelles prismatiques, rouge-orangé, mal terminées, semblables au composé bien connu que l'acide chromique forme avec le chlorure de potassium. Ce corps est décomposé immédiatement et à froid par l'ammoniaque aqueuse. On a donné plus haut l'analyse de ce composé (p. 229).

Le réactif anthracéno-nitré forme également avec l'acénaphtène un composé très-caractéristique, qui se sépare sous la forme de jolies aiguilles rouges, vers la fin de l'évaporation du dissolvant (*voir* p. 181).

6. *Réactions générales.* — *Acide sulfurique.* — L'acide sulfurique fumant et même l'acide sulfurique ordinaire dissolvent aisément l'acénaphtène, avec le concours d'une douce chaleur. La solution est presque incolore. Étendue d'eau, elle ne fournit aucun précipité. La liqueur renferme alors de l'acide acénaphténo-sulfurique. Saturée par du car-

bonate de baryte ou par du carbonate de plomb, elle fournit des acénaphténo-sulfates, extrêmement solubles dans l'eau, et que je n'ai pas réussi à amener à cristalliser d'une manière définie. Le sel de cuivre est vert; il offre un aspect micacé et chatoyant fort agréable; mais il n'a pu être amené davantage à une cristallisation nette.

Si l'on ajoute une trace d'acide nitrique à la solution sulfurique d'acénaphtène, cette solution se colore en vert; par une dose un peu plus forte, mais toujours très-faible, la liqueur devient d'un bleu intense. Un léger excès d'acide nitrique fait disparaître cette coloration.

7. *Acide nitrique.* — L'acide nitrique fumant attaque l'acénaphtène avec le bruissement d'un fer rouge plongé dans l'eau : la masse brunit, puis se décolore, en même temps que le carbure demeure en dissolution. Si l'on a soin de refroidir convenablement, il n'y a point dégagement de vapeur nitreuse dans cette réaction. En continuant alors à saturer l'acide avec le carbure et en broyant le mélange dans un mortier tant que le carbure se dissout, la matière abandonnée à elle-même ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline, d'un brun jaunâtre. J'ai égoutté cette masse sur une brique et je l'ai traitée par les dissolvants. Elle était presque insoluble dans l'alcool ordinaire, même bouillant, très-peu soluble dans l'éther, assez soluble, au contraire, dans les huiles légères de houille bouillantes. Par le refroidissement de cette dernière dissolution, il s'est déposé de fins cristaux jaunes, ou plutôt brun-jaune, aciculaires, assemblés autour d'un centre commun.

Ces cristaux constituent l'acénaphtène binitré. Ils ont fourni à l'analyse :

$$C = 58,0$$
$$H = 3,6$$

la formule $C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{2}$ exige :

$$C = 58,9$$
$$H = 3,3$$

L'acénaphtène binitré, soumis à l'action de la chaleur, noircit et se détruit, sans se sublimer en proportion sensible, mais avec formation de charbon, de vapeur nitreuse, etc. Bouilli avec une solution alcaline, il brunit et est décomposé.

La solution d'acénaphtène binitré dans les huiles légères de houille, mélangée avec l'anthracène, sous le microscope, fournit des aiguilles jaunes en forme de fer de lance.

La même solution d'acénaphtène binitré produit aussi, avec l'acénaphtène lui-même, un composé jaune, grenu, d'apparence rhomboïdale, mais très-soluble et qui se manifeste seulement vers la fin de l'opération, précisément comme les aiguilles rouges formées par la combinaison de l'acénaphtène avec le réactif anthracéno-nitré.

Les eaux mères de l'acénaphtène binitré, abandonnées à l'évaporation spontanée, déposent d'abord des cristaux formés par ce même acénaphtène binitré; puis elles fournissent de nouveaux cristaux, d'un aspect tout différent, beaucoup plus bruns, formés de petites aiguilles assemblées en masses sphéroïdales, de la grosseur d'une tête d'épingle. Il est très-facile de séparer ces petites masses de la dernière eau mère par un triage convenable. Elles ont fourni à l'analyse les nombres suivants :

$$C = 54,1$$
$$H = 3,4$$

On peut représenter cette composition par une combinaison définie d'acénaphtène mononitré et d'acénaphtène binitré,

$$C^{24}H^{8}(AzO^{4})^{2} + C^{24}H^{9}(AzO^{4}),$$

laquelle exige :

$$C = 54,4$$
$$H = 2,9$$

Ce composé me paraît être du même genre que celui que l'acénaphtène binitré forme avec l'acénaphtène, comme il vient d'être dit.

8. *Métaux alcalins.* — Le sodium est sans action sur l'acénaphtène, les globules de ce métal flottent et se promènent dans l'acénaphtène fondu et porté à l'ébullition, sans donner de signe d'attaque.

Au contraire, le potassium réagit vivement sur l'acénaphtène fondu, en dégageant de l'hydrogène pur et formant de l'acénaphtène potassé, $C^{24}H^{9}K$, sous l'aspect d'un composé noir, insoluble dans tous les dissolvants, décomposable par l'eau avec reproduction du carbure.

Les alcalis dissous soit dans l'eau, soit dans l'alcool, n'agissent pas sur l'acénaphtène.

9. *Brome.* — Le brome attaque violemment l'acénaphtène, avec bruissement et dégagement d'acide bromhydrique.

Pour modérer l'action, j'ai dissous le carbure dans l'éther et ajouté du brome peu à peu, jusqu'à coloration notable. Comme la liqueur ne déposait rien par simple refroidissement, je l'ai abandonnée à l'évaporation spontanée. Elle a laissé une huile épaisse, dans laquelle se sont développés peu à peu quelques cristaux lamelleux. Ces cristaux, égouttés et exprimés autant que possible, ont fourni des nombres voisins de la formule de l'acénaphtène monobromé, $C^{24}H^{9}Br$.

On obtient des résultats plus nets, en dissolvant l'acénaphtène dans les parties les plus volatiles de l'huile de pétrole américaine (hydrure d'hexylène et analogues). Le brome agit sur l'acénaphtène dissous dans ce liquide, avec vif dégagement de chaleur et production d'une certaine quantité d'acide bromhydrique. Cependant, en refroidissant la liqueur et en ajoutant peu à peu un excès de brome, c'est-à-dire 4 parties de brome environ pour 1 partie de carbure, on obtient un bromure d'acénaphtène proprement dit, $C^{24}H^{10}Br^{6}$.

Ce composé se dépose spontanément dans la liqueur, sous la forme de petits grains blancs, très-peu solubles; tandis qu'il reste en dissolution un corps liquide, formé par

»stitution.

On isole par décantation les grains blancs. Ils sont presque insolubles dans l'alcool ordinaire, même bouillant, très-solubles, au contraire, dans les huiles légères de houille. Le dissolvant le plus convenable est l'alcool absolu bouillant, lequel dépose le bromure pendant le refroidissement, sous la forme de fines aiguilles, légères et incolores. Ces aiguilles renferment :

$$C = 23,4$$
$$H = 1,6$$

la formule $C^{24}H^{10}Br^{6}$ exige :

$$C = 22,7$$
$$H = 1,6$$

10. *Iode.* — L'acénaphtène, chauffé avec l'iode, à feu nu et jusqu'à l'ébullition, dégage de l'acide iodhydrique en abondance et fournit une matière charbonneuse.

Le mélange du carbure et de l'iode, chauffé au bain-marie pendant quelque temps, donne naissance à un composé brun, liquide, que l'acide sulfureux prive de l'excès d'iode libre qu'il renferme, sans cependant le décolorer. L'alcool bouillant enlève à la substance déjà traitée par l'acide sulfureux l'excès d'acénaphtène inaltéré qu'elle contient, et il reste une matière brune, visqueuse, presque insoluble dans l'alcool, laquelle représente soit un polymère de l'acénaphtène, soit tout au moins un dérivé polymérique dudit carbure.

Il résulte de ces faits que l'acénaphtène se comporte à l'égard de l'iode comme le styrolène (*voir* p. 170), c'est-à-dire qu'il offre une certaine tendance à être changé en polymère, sous l'influence de ce corps simple. Seulement, l'acénaphtène résiste bien mieux que le styrolène.

Le rôle d'agent modificateur, que l'iode manifeste à l'égard de l'acénaphtène et de divers autres carbures pyrogénés, rappelle les actions analogues que l'iode exerce à l'égard du phosphore et du soufre : en effet, ces éléments

sont changés par l'iode, l'un en phosphore rouge, l'autre en soufre insoluble (1).

L'action de l'iode mérite d'autant plus d'être remarquée qu'elle ne saurait être rapprochée complétement de celle de l'acide sulfurique. A la vérité, le styrolène et le térébenthène sont également changés en polymères par ces deux agents. Mais il existe certains carbures modifiables par l'acide sulfurique et qui résistent à l'iode : tels sont l'amylène et ses homologues supérieurs. Au contraire, divers carbures pyrogénés, tels que l'acénaphtène, l'anthracène, le fluorène, modifiables par l'iode, se combinent purement et simplement avec l'acide sulfurique.

11. *Hydracides.* — L'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique, en solutions aqueuses saturées à froid, n'attaquent pas l'acénaphtène à 100 degrés.

L'acide iodhydrique est également sans action à froid, même avec le concours d'un contact prolongé pendant plusieurs semaines.

Mais l'acide iodhydrique se comporte tout autrement, dès que l'on élève la température. En effet, cet hydracide exerce déjà une action notable à 100 degrés sur le carbure, avec mise à nu d'iode et formation d'un hydrure liquide et volatil vers 270 degrés.

Il est probable que cet hydrure répond à la formule $C^{24}H^{12}$:

$$\underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Acénaphtène.}} + H^2 = \underbrace{C^{24}H^{12}}_{\text{Hydrure d'acénaphtène.}}$$

Mais il renferme un excès d'acénaphtène inaltéré, et quelque peu d'un composé iodé, circonstances qui m'ont empêché d'en déterminer la formule avec certitude. Ce corps se dissout entièrement dans l'acide sulfurique fumant et dans l'acide nitrique fumant.

---

(1) *Annales de Chimie*, 3e série, t. XLIX, p. 454 (1857).

En même temps que l'hydrure d'acénaphtène prend naissance à 100 degrés, une proportion considérable du carbure primitif est changée en un polymère visqueux, presque solide, doué d'une fluorescence verte, et qui ne distille pas encore à 360 degrés. Ce corps résulte sans doute de l'action modificatrice exercée sur l'acénaphtène par l'iode mis à nu dans le cours de la réaction hydrogénante.

J'ai également étudié l'action de l'acide iodhydrique sur l'acénaphtène à une plus haute température. En opérant à 280 degrés, avec 1 partie de carbure et 20 parties d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid, il se forme divers carbures plus hydrogénés. Le corps principal est l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$, qui bout vers 200 à 205 degrés, et dont j'ai vérifié la composition et les principaux caractères :

$$\underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Acénaphtène.}} + 3H^2 = \underbrace{C^{20}H^{10}}_{\substack{\text{Hydrure}\\\text{de naphtaline.}}} + \underbrace{C^4H^6}_{\substack{\text{Hydrure}\\\text{d'éthylène.}}}.$$

Les gaz renferment une grande quantité d'hydrure d'éthylène, conformément à l'équation ci-dessus.

J'ai aussi observé dans cette réaction la production d'un carbure liquide, volatil vers 260 degrés, et qui semble être un mélange de deux hydrures d'acénaphtène, $C^{24}H^{12}$ et $C^{24}H^{14}$.

Ce dernier mélange se dissout dans l'acide sulfurique fumant, en formant un composé soluble dans l'eau. L'acide nitrique le dissout également, sans dégagement de vapeur nitreuse, et en formant un composé liquide. Le brome l'attaque avec dégagement d'acide bromhydrique. Enfin, le liquide hydrocarboné, dissous dans une solution alcoolique d'acide picrique, fournit vers la fin de l'évaporation de fines aiguilles orangées, correspondantes à un composé spécial.

Tels sont les produits obtenus en présence de 20 parties d'hydracide. Un peu de charbon prend aussi naissance,

comme il arrive en général en présence de 20 parties d'hydracide. La quantité d'iode mise à nu répond à 5 équivalents d'hydrogène pour 1 équivalent de carbure, ce qui s'accorde avec la prédominance de l'hydrure de naphtaline et avec l'existence simultanée de carbures formés en vertu d'une hydrogénation moins avancée.

En présence d'un grand excès d'acide iodhydrique (80 parties d'hydracide pour 1 de carbure), et à 280 degrés, l'hydrogénation devient à peu près complète. Cependant on observe encore quelque trace de matière bitumineuse. Les gaz, beaucoup plus abondants que dans la réaction précédente, sont constitués par de l'hydrogène, mêlé avec une certaine quantité d'hydrure d'éthylène.

Deux séries de distillations fractionnées m'ont permis d'obtenir :

1° L'hydrure de décylène, produit principal, qui bout vers 160 degrés :

$$\underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Acénaphtène.}} + 9H^2 = \underbrace{C^{20}H^{22}}_{\substack{\text{Hydrure} \\ \text{de décylène.}}} + \underbrace{C^4H^6}_{\substack{\text{Hydrure} \\ \text{d'éthylène.}}};$$

2° L'hydrure d'octylène, moins abondant, volatil entre 115 et 120 degrés :

$$\underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Acénaphtène.}} + 10H^2 = \underbrace{C^{16}H^{18}}_{\substack{\text{Hydrure} \\ \text{d'octylène.}}} + \underbrace{2C^4H^6}_{\substack{\text{Hydrure} \\ \text{d'éthylène.}}};$$

3° Une trace d'un carbure beaucoup plus volatil, sans doute l'hydrure d'hexylène, $C^{12}H^{14}$:

$$\underbrace{C^{24}H^{10}}_{\text{Acénaphtène.}} + 11H^2 = \underbrace{C^{12}H^{14}}_{\substack{\text{Hydrure} \\ \text{d'hexylène.}}} + \underbrace{3C^4H^6}_{\substack{\text{Hydrure} \\ \text{d'éthylène.}}};$$

4° Un carbure forménique presque fixe, lequel ne distille pas encore à 360 degrés. Ce corps renferme quelques traces de carbures attaquables par les acides nitrique fu-

mant et sulfurique fumant. Cependant la presque totalité de la matière résiste à ces réactifs. Ce corps représente sans doute un dérivé polymérique de l'acénaphtène, tel que le carbure $C^{48}H^{50}$. Il dérive du polymère formé d'abord par l'influence de l'iode, et dont on a parlé en décrivant les expériences précédentes.

Tels sont les résultats fournis par l'étude de l'acénaphtène. Discutons maintenant ces résultats, de façon à établir la constitution véritable du carbure.

La formation de l'acénaphtène par la réaction directe de la naphtaline sur l'éthylène,

$$C^{20}H^8 + C^4H^4 = C^{24}H^{10} + H^2,$$

conduit à représenter ce carbure par la formule suivante :

$$\underbrace{C^4H^2\,(C^{20}H^8)}_{\text{Acétylonaphtaline.}}$$

C'est donc un composé de naphtaline et d'acétylène. Il joue à l'égard de la naphtaline le même rôle que le styrolène à l'égard de la benzine :

Styrolène	$C^4H^2(C^{12}H^6)$,
Acénaphtène.............	$C^4H^2(C^{20}H^8)$.

La formule précédente s'accorde avec les dédoublements de l'acénaphtène. En effet, nous avons vu qu'il se dédouble en hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$, et en hydrure d'éthylène, C^4H^6, sous l'influence ménagée de l'acide iodhydrique. Sous une influence hydrogénante plus énergique, il reproduit les carbures saturés correspondants, $C^{20}H^{22}$ et C^4H^6, d'abord; puis, comme produits secondaires, l'hydrure d'octylène, $C^{16}H^{18}$, et les autres carbures forméniques qui résultent du dédoublement de la naphtaline (1).

La formule C^4H^2 $(C^{20}H^8)$ permet de prévoir par ana-

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 788.

logie le point d'ébullition de l'acénaphtène. En effet, l'addition effective des éléments de l'acétylène, C^4H^2, élève en général le point d'ébullition d'un corps de 60 à 65 degrés, comme il résulte des exemples suivants :

La benzine...........	$C^{12}H^6$ bout à......	80°	65 degrés.
Le styrolène..........	$C^{12}H^6 + C^4H^2$ bout à	145°	
Le styrolène..........	$C^{16}H^8$ bout à......	145°	60 degrés.
L'hydrure de naphtaline.	$C^{16}H^8 + C^4H^2$ b. vers	205°	
De même la naphtaline.	$C^{20}H^8$ bout à	218°	66 degrés.
L'acénaphtène.........	$C^{20}H^8 + C^4H^2$ bout à	284°	

Ces résultats précisent donc l'influence que l'addition des éléments acétyléniques exerce sur le point d'ébullition. Il est essentiel de faire observer que de tels résultats s'appliquent seulement à une addition d'acétylène effective et réalisable par expérience, mais non à de simples relations de formules, indépendantes de la constitution des corps.

La formule $C^4H^2(C^{20}H^8)$ répond également aux réactions de l'acénaphtène. En effet, un tel carbure représente un composé incomplet, d'après la théorie générale déjà formulée (p. 72 et 75) :

Acétylène......... $C^4H^2(-)(-)$,
Acénaphtène ...... $C^4H^2(C^{20}H^8)(-)$.

Il doit donc jouer le rôle de composé incomplet du premier ordre dans certaines réactions. Il jouera même le rôle de composé incomplet du troisième ordre, toutes les fois que les affinités propres de la naphtaline entreront en jeu, puisque la naphtaline représente un carbure incomplet du second ordre (*voir* p. 77). J'exprime cette constitution de l'acénaphtène par la formule suivante :

$$C^4H^2(C^{20}H^8[-][-])(-).$$

Or, le caractère de composé incomplet qui appartient à l'acénaphtène se manifeste dans la tendance à former des

polymères que ce carbure présente sous l'influence de l'iode, tendance sur laquelle j'ai appelé l'attention.

Le même caractère se manifeste d'une manière plus précise dans la formation du bromure, $C^{24}H^{10}Br^6$, composé dont la formule répond à celle d'un composé incomplet du troisième ordre, prévu par la théorie.

Ainsi donc les propriétés de l'acénaphtène conduisent à exprimer sa constitution par la formule rationnelle

$$C^4H^2(C^{20}H^8).$$

Une telle formule établit clairement la différence qui existe entre l'acénaphtène et le phényle, carbure isomère, mais dérivé de 2 molécules de benzine, par substitution hydrogénée :

Benzine............ $C^{12}H^4(H^2)$.
Phényle............ $C^{12}H^4(C^{12}H^6)$.

Le phényle, en effet, est un corps très-différent de l'acénaphtène. Son point d'ébullition est moins élevé (vers 250 degrés), et le phényle se dédouble tout autrement sous l'influence de l'acide iodhydrique (1). Le phényle enfin, d'après la formule rationnelle qui précède, doit jouer en général le rôle de carbure complet, caractère fort opposé à celui de l'acénaphtène.

Une remarque essentielle trouve ici sa place. Le phényle et l'acénaphtène dérivent tous deux, en définitive, de 6 molécules d'acétylène, condensées avec perte d'hydrogène,

$$6C^4H^2 - H^2 = C^{24}H^{10}.$$

Mais la réunion des 6 molécules ne s'opère, dans aucun cas, d'un seul coup. En effet, la formation du phényle résulte de la réunion de 3 molécules d'acétylène en une seule, ce qui constitue la benzine, laquelle se soude aussitôt avec le résidu d'une seconde molécule de benzine concourant à

(1) *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 787.

former le nouveau composé par la totalité de son carbone. Au contraire, la formation de l'acénaphtène résulte de l'addition successive du carbone de 3 molécules d'acétylène avec celui d'une première molécule de benzine; ces trois nouvelles molécules sont ajoutées successivement (styrolène-naphtaline-acénaphtène) et sans s'être combinées entre elles au préalable, comme dans le cas du phényle. L'ordre relatif des combinaisons n'est donc pas le même dans la formation du phényle et dans la formation de l'acénaphtène; c'est la connaissance de cet ordre relatif qui permet de prévoir avec précision la diversité des propriétés des corps résultants.

Au surplus, l'acénaphtène et le phényle ne sont pas les seuls corps qui puissent répondre à la même formule, avec une constitution différente : les théories que je développe dans ce volume sur la formation synthétique des carbures d'hydrogène permettent de concevoir l'existence d'une multitude de métamères de la même espèce. Mais je n'insiste pas.

Je me bornerai à faire observer que la présence de l'acénaphtène dans le goudron de houille et sa formation synthétique, au moyen de la naphtaline, fournissent de nouvelles preuves à l'appui des lois que j'ai énoncées comme présidant à l'action réciproque des carbures d'hydrogène. Joignons à ces faits la présence du styrolène, du cymène, de l'hydrure de naphtaline et celle des autres carbures étudiés dans le présent travail, et nous reconnaîtrons aussitôt que la grande complexité du goudron de houille est une conséquence nécessaire de la théorie générale des carbures pyrogénés.

Le goudron de houille a déjà fourni une multitude de corps intéressants, soit au point de vue de la théorie, soit à celui des applications; je pense qu'il réserve encore bien des découvertes aux chimistes qui voudront l'étudier avec patience et en soumettant les produits qu'ils obtiendront

au double contrôle des méthodes d'analyse par dédoublement et des méthodes de formation par synthèse. En effet, les réactions que j'ai décrites entre la benzine et l'éthylène sont évidemment le type d'une foule de réactions semblables, opérées d'abord entre ces mêmes carbures générateurs et les premiers produits de leurs transformations, tels que le styrolène, la naphtaline, le phényle, l'anthracène, le chrysène, etc.; puis entre ces nouveaux carbures eux-mêmes, réagissant deux à deux, trois à trois, etc. Un nombre illimité de carbures définis prennent successivement naissance, par cet enchaînement méthodique de réactions nécessaires.

NOTE SUR UN PHOTOMÈTRE DESTINÉ A MESURER LA TRANSPARENCE DE L'AIR;

PAR M. A. DE LA RIVE.

Tous les habitants des vallées savent que l'un des présages les plus certains de la pluie est la netteté, accompagnée d'une coloration azurée, avec laquelle on aperçoit les montagnes éloignées. Cet aspect accuse la présence d'une grande humidité dans l'air; mais on se demande comment il se fait que cette humidité facilite la transmission de la lumière, tandis qu'elle arrête celle de la chaleur rayonnante, comme l'ont prouvé les belles expériences de M. Tyndall.

De Saussure, dans ses *Essais sur l'hygrométrie*, signale déjà ce phénomène. « Lorsque, dit-il, les habitants des montagnes voient l'air parfaitement transparent, les objets éloignés d'une distinction parfaite, et le ciel d'un bleu extrêmement foncé, ils regardent la pluie comme très-prochaine, quoique d'ailleurs il n'en paraisse pas d'autre

signe. En effet, ajoute de Saussure, j'ai souvent observé que, quand depuis plusieurs jours le temps est décidément beau, l'air n'est point parfaitement transparent ; on y voit nager une vapeur bleuâtre qui n'est pas une vapeur aqueuse, puisqu'elle n'affecte pas l'hygromètre, mais dont la nature ne nous est point connue. »

Cette influence de l'humidité sur la transparence de l'air se fait aussi sentir, dans les jours sereins, sur la surface de la mer. C'est ainsi que les falaises crayeuses de Douvres sont visibles, par un beau temps, des côtes de la France éloignées de sept lieues. Humboldt remarque que le pic de Ténériffe est visible à des distances extraordinaires, immédiatement après une pluie abondante ou bien peu d'heures après.

La cause du phénomène que nous venons de rappeler ne doit pas être cherchée dans un effet optique, résultant du mélange de l'air et de la vapeur aqueuse, comme on l'a cru quelquefois, mais tout simplement dans le fait que la vapeur d'eau dissout en partie les impuretés qui se trouvent mêlées avec l'air, et le rend ainsi plus translucide. Cette opinion, émise en 1832 par le colonel Jackson, m'avait toujours paru très-fondée, mais elle avait besoin d'être mieux précisée et d'être appuyée par l'expérience. Les recherches si remarquables de M. Pasteur, en montrant que notre atmosphère, surtout dans celles de ses couches qui sont le plus rapprochées du sol, est remplie d'une foule de germes organiques, m'ont paru donner la clef du phénomène, en même temps qu'elles m'ont permis de trouver l'explication des circonstances, autres que l'humidité, qui influent sur la transparence de l'air.

Tous les germes organiques forment, lorsque l'atmosphère est sèche, comme un léger brouillard qui intercepte un peu la lumière des objets éloignés ; mais, dès que survient une humidité générale, le brouillard disparaît, soit parce que les germes qui le formaient, étant d'une nature

organique, deviennent pour la plupart transparents en absorbant la vapeur aqueuse, soit surtout parce que l'eau qu'ils ont absorbée, en les rendant plus pesants, les fait tomber sur le sol. Telle serait, suivant moi, la cause la plus fréquente de ces changements si frappants dans la transparence de l'atmosphère, qui se manifestent souvent de la manière la plus inopinée, mais qui coïncident toujours avec des variations d'humidité.

Il y a plus : si la présence de la vapeur aqueuse rend l'atmosphère transparente quand elle renferme des germes organiques, cette présence n'est plus nécessaire en l'absence de ces germes. C'est ce qui explique pourquoi, en hiver, les montagnes sont visibles au plus haut degré quand même l'air est très-sec; pourquoi l'air est si transparent sur les plaines de neige; pourquoi encore, ainsi que l'a observé Humboldt, il en est de même pour l'atmosphère du pic de Ténériffe, par le vent d'est, qui y apporte l'air d'Afrique, lequel, n'ayant emprunté aucune exhalaison organique aux déserts d'où il vient et à la mer sur laquelle il a passé, n'a pas besoin d'humidité pour être transparent. C'est, au contraire, dans la saison chaude et dans les mois où la vie organique a le plus d'activité que l'air est le plus chargé de cette espèce de vapeur sèche qui, par les temps les plus sereins, diminue d'une manière si notable la visibilité des objets éloignés.

Ces considérations m'ont amené à croire qu'il y aurait un véritable intérêt à comprendre la transparence de l'atmosphère dans le nombre des éléments météorologiques soumis à une détermination régulière, de manière à établir des rapports précis entre cet élément particulier et tous les autres, tels que la pression, la température, le degré d'humidité, la direction du vent, et surtout les heures du jour et l'époque de l'année, c'est-à-dire les saisons. Ce genre d'observations présenterait de l'intérêt, non-seulement pour la science proprement dite, mais peut-être aussi pour

la médecine, au point de vue de l'hygiène et des maladies épidémiques. Il est bien probable, en effet, que les miasmes dont M. Boussingault avait déjà, dans un beau travail publié en 1834, démontré la nature hydrogénée, sont dus à ces germes organiques dont la présence dans l'atmosphère et la chute sur le sol seraient accusées, d'une manière passablement exacte, par le plus ou moins de transparence de l'air.

J'ai donc cherché un moyen d'apprécier le degré plus ou moins grand de transparence de l'air avec facilité et exactitude, et j'ai été éminemment secondé dans cette recherche par M. le professeur Thury, de Genève; c'est sous sa direction, et d'après les plans qu'il en a fournis, qu'a été construit, dans l'atelier de la Compagnie genevoise pour la fabrication des instruments de physique, le photomètre destiné à la mesure des variations que présente la transparence de l'air, et dont voici la description abrégée.

L'instrument permet l'observation simultanée et comparative de deux mires semblables, placées à des distances différentes. La différence qui existe entre les images optiques de ces mires exprime l'effet produit par l'interposition d'une couche d'air d'épaisseur connue, égale à la différence de distance des deux mires. On ramène les deux images à l'égalité, en disposant d'un élément modificateur ajusté à l'instrument lui-même, et la quantité mesurable de la modification nécessaire pour amener cette égalité donne la différence de clarté des deux images et par conséquent l'effet de l'interposition de la couche d'air.

Les deux objets qu'il s'agit de comparer doivent être vus par le même œil dans les mêmes conditions et dans la même direction générale, et comme la comparaison des objets ne peut se faire que par celle de leurs images, celles-ci doivent être entièrement semblables aux objets qu'elles représentent. De plus, toute lumière étrangère aux objets eux-mêmes doit être soigneusement exclue.

On a cherché à réaliser ces différentes conditions au moyen de deux lunettes ayant chacune leur objectif, mais n'ayant qu'un oculaire commun. Chaque objectif donne l'image qui lui appartient dans la moitié du champ de l'oculaire. Les axes optiques des deux objectifs forment entre eux un angle qui peut varier de zéro à 29 degrés, au gré de l'observateur. Le faisceau lumineux envoyé suivant l'axe principal de chaque objectif est constamment ramené dans une direction parallèle à l'axe de l'oculaire par deux réflexions totales successives qu'il éprouve; la première a lieu dans un prisme mobile, et la seconde dans un prisme fixe, placé très-près du foyer de l'oculaire. Le mouvement angulaire du premier prisme est lié à celui de la partie mobile de la lunette correspondante, de telle manière que l'angle décrit par le prisme est toujours la moitié de celui que décrit la lunette. Ainsi, quel que soit le point sur lequel on dirige la lunette, l'image de ce point ne cesse pas d'occuper le centre de l'oculaire. Ce qui se passe avec l'une des lunettes, pour le faisceau lumineux qu'elle reçoit, se passe exactement de la même manière avec l'autre lunette pour son faisceau lumineux, en sorte qu'on a au foyer de l'oculaire deux images juxtaposées.

D'autre part, le mouvement d'un bouton à tête moletée, placé dans la main de l'observateur, fait décrire aux lunettes des angles égaux de part et d'autre de l'axe de l'oculaire qui est celui du système, et ainsi les deux images se produisent dans des conditions identiques par rapport aux réflexions dans les prismes. Afin que l'observateur puisse, à chaque instant, s'assurer qu'il y a bien complète identité dans la manière dont sont produites les deux images, tout l'appareil est susceptible de retournement, par un mouvement angulaire de 180 degrés autour de l'axe commun du système. On voit alors avec l'une des deux lunettes ce qu'on voyait auparavant avec l'autre. Ainsi, lorsqu'une différence existe entre les deux images, l'observateur peut

toujours s'assurer qu'elle ne tient pas à l'instrument lui-même ; ou bien, s'il existe entre les deux moitiés de l'instrument de petites différences qui amènent une différence correspondante des images, on peut facilement les constater et en tenir compte.

Ajoutons qu'un diaphragme peut glisser au foyer de l'oculaire, de manière à découvrir seulement des portions égales des images des deux mires, et que la mise au point se fait pour les objectifs et pour chaque lunette séparément.

Le système optique ne doit permettre l'introduction ni de couleur étrangère, ni de lumière réfléchie, conditions qui ne peuvent être remplies qu'au moyen d'objectifs excellents, bien achromatisés, et n'offrant pas de couleurs propres trop marquées. Les prismes doivent être faits également de verre très-pur, dont la couleur soit autant que possible complémentaire de celle de l'objectif. Enfin le grossissement doit être assez faible pour que la lunette donne le maximum de lumière, car plus le faisceau lumineux sortant de l'oculaire sera intense, moins l'effet des imperfections inévitables de l'instrument sera sensible. Il faut donc que le diamètre de l'anneau oculaire soit à peu près égal à celui de la pupille ; mais, afin de ne pas introduire par là un élément variable, il convient de choisir le diamètre minimum de la pupille et non pas le diamètre moyen. Dans l'appareil photométrique dont il s'agit ici, les objectifs ayant 54 millimètres de diamètre, on a choisi le grossissement de 22 fois, qui donne $2^{mm},4$ pour le diamètre de l'anneau oculaire, et $1^{\circ}26'$ de champ objectif.

Les moyens par lesquels l'observateur peut modifier l'une des deux images, pour la rendre égale à l'autre, sont les mêmes que ceux qui sont employés isolément dans les différents photomètres, et que le photomètre actuel permet d'utiliser tous également, au gré de l'observateur et suivant le but qu'il se propose. Le plus simple est l'emploi de

diaphragmes à ouvertures variables, placés devant l'objectif; c'est celui dont on a fait usage jusqu'à présent et qui a donné de bons résultats. Chacun des accessoires modificateurs peut être appliqué alternativement aux deux lunettes de l'instrument, ou bien à toutes deux en même temps, comme moyen de comparaison et de contrôle.

L'instrument peut, au besoin, devenir un photomètre général, et, comme il porte des cercles divisés de hauteur et d'azimut, ainsi qu'un arc gradué pour mesurer la distance angulaire des deux lunettes, que d'ailleurs chacune de celles-ci peut atteindre facilement le zénith, il constitue aussi au besoin un photomètre astronomique, propre à mesurer l'éclat des étoiles. L'instrument permet encore de comparer deux portions du ciel et de mesurer la différence d'éclat et de couleur qui existe entre elles, si l'on a soin de choisir deux régions où la polarisation atmosphérique soit à peu près la même.

TRANSPARENCE DE L'AIR; CE QU'ELLE ANNONCE;

PAR M. LE MARÉCHAL VAILLANT.

Cette modeste et intéressante communication a eu pour point de départ la théorie du trouble de la transparence de l'air par les germes organiques, communiquée à l'Académie des Sciences par un de ses Associés étrangers, M. A. de la Rive.

. . . .

Un autre pronostic, non moins connu, mais bien plus sûr encore que celui qu'on tire de la gelée blanche, est le suivant : après quelques jours de beau temps avec un vent d'est ou de nord-est, par exemple (je parle toujours de ce qui se passe dans nos climats du centre de la France), il arrive que les objets un peu éloignés de nos yeux, tels que

des horizons de collines, des sommets de montagnes, qui n'étaient perceptibles qu'à travers une espèce de brume rendant leurs contours incertains, confus, deviennent presque subitement nets, bien arrêtés, et que l'œil saisit des détails qui lui échappaient tout à fait auparavant. L'air acquiert ainsi, et comme nous le disions, presque tout à coup, une transparence merveilleuse qui donne même parfois quelque chose de cru au paysage. La cime du mont Blanc devient, en pareil cas, visible à plus de 60 lieues de distance! Eh bien, cette extrême transparence de l'air est une annonce presque certaine de changement de temps et de pluie très-prochaine. Voici comment on peut s'en rendre compte.

Ce qui s'oppose le plus à la transmission régulière et nette des rayons lumineux à travers l'atmosphère, ce sont les différences brusques et heurtées de densité que ces rayons, émis par les objets terrestres, rencontrent dans leur trajet. Lorsque ces différences obéissent à une loi de continuité, lorsqu'elles se produisent lentement et sans à-coup, le rayon lumineux s'infléchit doucement aussi, il suit une courbe régulière comme nous avons dit, une courbe mathématique, et arrive à notre œil de manière à nous donner une perception nette du point dont il est émané; la courbure qu'il a subie échappe à nos sens; il nous frappe comme s'il venait en ligne droite; en un mot, il est réfracté, mais non pas brisé. Au contraire, si les changements de température ou de densité sont brusques, heurtés, s'ils sont dans des sens parfois opposés, et si, par exemple, après qu'elles seront allées en augmentant, ces densités et températures diminuent pour augmenter de nouveau, oh! alors, les rayons lumineux émanés des objets que nous cherchons à distinguer sont, par là même, brisés, déviés dans tous les sens, et leur marche est comme abandonnée au hasard, sans qu'il soit possible de lui assigner aucune loi. Il résulte d'un pareil état de choses que l'œil reçoit

simultanément des rayons lumineux partis de points qui peuvent être assez éloignés les uns des autres, que, dès lors, la vision est nécessairement confuse, vaporeuse, et que les contours des objets regardés dans de pareilles conditions sont tout au moins indécis, si même ils ne cessent pas tout à fait d'être visibles.

Eh bien, c'est précisément ce qui arrive par les vents du nord et de l'est, vents secs et de beau temps dans nos pays; ces vents, plus froids que la terre, s'échauffent par leur contact avec le sol; s'échauffant, ils s'élèvent, se mélangent avec des couches supérieures plus froides et sont remplacés à la surface de la terre par de l'air froid qui s'échauffera et s'élèvera à son tour, et ainsi de suite. Ce mouvement alternatif de l'air qui descend sur la terre, et qui s'élève bientôt dès qu'il s'est échauffé au contact du sol, mêle entre elles, comme on voit, des couches d'air de densités et de températures qui peuvent être fort différentes les unes des autres, les plus chaudes et les plus légères pouvant être momentanément au bas de la colonne, tandis que les plus froides et les plus denses y occuperont un niveau plus élevé. De cette interversion des places naturelles il résulte évidemment, pour les rayons lumineux émanés des objets que nous voulons observer, ces inflexions brusques, ces brisements dont nous avons parlé, et qui ont pour effet d'estomper les contours et de rendre la vision incertaine et confuse.

Le tuyau vertical d'un poêle dans lequel on fait du feu reproduit complétement les détails du phénomène qui nous occupe. Tout le long de ce tuyau et à une certaine distance de sa paroi extérieure, l'air est comme traversé par des ondes, des stries, qu'on dirait formées par l'interposition d'une matière huileuse; ces stries ou moires montent en même temps qu'elles s'éloignent du corps du tuyau, mais elles obéissent à ce double mouvement sans aucune loi précise; les objets regardés à travers cette co-

lonne d'air qui s'échauffe ou se refroidit ainsi d'une manière tout irrégulière, paraissent tremblants ; l'œil qui les a aperçus un instant les perd de vue presque aussitôt, pour les revoir le moment d'après : ils n'ont aucune fixité, aucune netteté ; c'est tout à fait comme les contours des collines, les limites d'horizons dont nous parlions tout à l'heure.

Un verre dans lequel on vient de verser du vin mousseux, un verre d'eau dans lequel du sucre est en train de fondre, présentent également des exemples de visions rendues confuses par de brusques changements de densité des liquides à travers lesquels on regarde les objets ; tant que les bulles continuent à monter, tant que le sucre n'est pas entièrement dissous, la vision manque de netteté : nous avons dit pourquoi. Ajoutons que quand on a laissé au sucre le temps de fondre tranquillement, sans agiter l'eau, la transparence de cette eau est complète, et, en pareil cas, ce qui occupe le fond du verre est bien plus sucré et bien plus dense que le reste du liquide. Cette différence de densité n'influe en rien sur la transparence, parce que la diminution est régulière ; mais si on vient à remuer un peu l'eau du vase, soudain il s'y forme des stries, et la transparence est considérablement altérée.

C'est précisément ce qui se passe dans l'atmosphère lorsqu'un vent relativement froid, sec, un vent de beau temps règne à la surface de la terre : ce vent, nous l'avons dit, s'échauffe par son contact avec le sol, et, par suite de cet échauffement, il s'élève, traverse les couches qui lui étaient primitivement superposées, les mélange imparfaitement entre elles et y porte le désordre en fait de densités et de températures. De même, cet air sec qui commence par toucher la terre y trouve des éléments d'humidité que les couches au-dessus de lui ne rencontrent pas. C'est tout à fait comme le sucre qui se dissout dans l'eau, mais avec cette particularité que le liquide inférieur (l'air d'en bas)

quitte sa place et monte à mesure que le sucre se fond (que l'air s'échauffe), nouvelle cause de production de stries et de brusques dérangements pour les rayons lumineux émanés des objets que l'on cherche à apercevoir à travers l'atmosphère.

Quand le vent du midi ou de l'ouest succède au vent du nord ou de l'est, et qu'il règne déjà dans la partie haute du ciel, ce vent ou cet air plus chaud que la terre ne monte plus ; il reste dans le voisinage du sol parce que le sol le refroidit, et que sa densité qui augmente le maintient en bas. Plus humide aussi que le vent qui soufflait du côté du beau temps et qu'il vient remplacer, il abandonne plus ou moins de cette humidité qui se condense à la surface du sol et ne tend nullement à s'élever. Ainsi, sous le double rapport de la température et de la quantité d'eau en dissolution dans l'espace aérien, ce qui est plus froid et plus chargé d'eau en vapeur occupe le bas de la colonne verticale ; ce qui est plus chaud, plus léger et moins chargé de vapeur d'eau occupe la partie supérieure. L'atmosphère forme donc un tout uniforme ou, pour mieux nous exprimer, un tout dont la densité diminue régulièrement en allant de bas en haut, et dont la température diminue également d'une manière régulière, en allant de haut en bas. Les lois d'équilibre des gaz sont donc satisfaites, et les rayons lumineux qui traversent un milieu de cette nature s'y réfractent, c'est vrai, mais en obéissant à une loi de continuité, sans se briser brusquement et à chaque point de leur trajet : dès lors la vision doit être nette, et elle l'est en effet.

SUR LA TRANSFORMATION SPONTANÉE D'UN CYLINDRE LIQUIDE EN SPHÈRES ISOLÉES;

PAR M. FÉLIX PLATEAU,
Docteur ès Sciences naturelles.

Dans la deuxième série de ses *Recherches sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur*, mon père a montré qu'un cylindre liquide très-allongé, ou, plus généralement, toute figure liquide dont une dimension est considérable relativement aux deux autres, se transforme toujours spontanément en une suite de sphères isolées, et c'est sur ce principe qu'il a fondé la théorie de la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires. Mais ses expériences exigent des instruments particuliers; or, le hasard m'a mis sur la voie d'un procédé extrêmement simple, qui permet de constater le phénomène sans aucun appareil spécial.

A l'extrémité d'un fil de coton fin, bien uni, de $0^{mm},2$ de diamètre environ et de 50 centimètres de longueur, on fixe un poids de quelques grammes; après avoir mouillé soigneusement le fil avec de l'eau en le frottant dans ce liquide pour chasser l'air adhérent, on le laisse descendre, en le tenant par l'extrémité libre, dans un vase plein d'eau de 40 centimètres de hauteur; on le retire ensuite bien verticalement avec une vitesse aussi uniforme que possible, en laissant cependant l'extrémité inférieure plongée dans le liquide; le temps employé à cette opération doit n'être que de cinq ou six dixièmes de seconde. On voit alors le fil garni, sur toute la longueur qui a été plongée, d'une série de petites perles d'eau allongées, assez régulièrement espacées, et dont les centres sont à une distance de 5 millimètres à peu près les uns des autres.

Si le fil est maintenu suffisamment immobile, les perles

liquides peuvent rester dans leurs positions respectives pendant une dizaine de secondes; au bout de ce temps, plusieurs d'entre elles descendent et viennent s'unir et se confondre avec celles qui sont placées plus bas, de sorte que les distances entre ces petites masses deviennent plus grandes, et que leur diamètre augmente. Cette altération, qui amène finalement tout le liquide au bas du fil, est d'abord lente et s'accélère à mesure que les perles deviennent plus volumineuses.

Avec un fil plus gros ou une vitesse d'émersion plus considérable, les masses liquides sont plus grandes, plus espacées, et l'altération commence presque immédiatement.

Veut-on rendre le phénomène plus régulier encore, et en même temps plus aisé à observer, on emploiera de même un fil de coton fin muni d'un poids; mais, au lieu d'eau, on se servira d'huile d'olive. Dans le cas de ce liquide visqueux, il faut retirer le fil bien imbibé et purgé d'air avec une vitesse plus faible, et, lorsque son émersion est complète, moins l'extrémité inférieure qui doit rester plongée, on fera bien de le fixer par le bout libre à un support quelconque qui surplombe le vase. Le fil est alors couvert de perles comme dans l'expérience précédente, mais elles sont disposées avec une régularité presque parfaite; leur diamètre est d'environ $0^{mm},5$, les distances respectives de leurs centres de $2^{mm},5$, et l'on en compte près de cent sur un fil de 25 centimètres de longueur. Ce petit collier d'une délicatesse extrême persiste sans changements notables pendant trente secondes; les altérations qui se manifestent après ce laps de temps sont très-lentes et très-faibles, et ce n'est guère qu'après une dizaine de minutes qu'elles modifient sensiblement l'aspect de l'ensemble.

Si les forces capillaires qui déterminent la transformation des figures liquides allongées n'existaient pas, le fil, qui entraîne avec lui une certaine quantité de liquide, se

montrerait simplement, après sa sortie, recouvert d'une couche liquide constituant autour de lui une figure sensiblement cylindrique; mais les forces dont il s'agit étant continuellement en présence, ce cylindre liquide, au fur et à mesure de la sortie du fil, obéit à leur action, et les petites perles se forment ainsi rapidement les unes après les autres pendant l'ascension. Ces petites masses tendent à constituer des sphères, mais le fil qui les traverse les oblige à prendre une forme un peu plus allongée, et elles constituent en réalité des portions de la figure que mon père a nommée *onduloïde*.

Dans les expériences ci-dessus, la transformation est successive, ainsi que je l'ai dit, mais il est facile de faire en sorte qu'elle s'opère simultanément sur toute la longueur du fil. Il suffit pour cela d'employer un fil horizontal au lieu d'un fil vertical. Le fil d'une vingtaine de centimètres de longueur est tendu entre les extrémités d'un petit arc en bois dont il forme la corde, et le liquide est versé dans un plat. De cette manière, après que le fil a été bien mouillé et plongé dans le liquide, on peut le retirer en le maintenant dans une position horizontale. Les petites perles apparaissent alors toutes à la fois et persistent indéfiniment dans leur disposition, pourvu que l'horizontalité du fil soit conservée. Avec l'huile, le résultat est aussi régulier que dans le cas d'un fil vertical, mais avec l'eau la régularité laisse un peu à désirer. Les petites imperfections proviennent des inégalités du fil; ce qui le prouve, c'est que si l'on recommence plusieurs fois avec le même fil, elles se produisent toujours aux mêmes endroits.

Mon père a fait voir aussi que, dans la transformation du cylindre en sphères isolées, le cylindre commence par se partager en portions alternativement renflées et étranglées, et que les étranglements vont en s'approfondissant de plus en plus jusqu'à se rompre, tandis que les renflements grossissent. Si l'on veut observer cette formation

des renflements et des étranglements, il suffit de modifier, de la manière suivante, le procédé du fil vertical.

On se sert encore d'huile, mais, au lieu d'un fil de coton, on prend un fil d'acier bien droit, une aiguille à tricoter, par exemple, de $0^{mm},8$ de diamètre, et de 25 centimètres de longueur; on en rend d'abord la surface facilement mouillable en l'oxydant par une immersion de quelques minutes dans de l'acide nitrique étendu, après quoi on le lave à grande eau, et on le sèche parfaitement. Lorsqu'on veut faire l'expérience, on le frotte avec un papier imbibé d'huile, puis on le plonge *verticalement* dans le liquide, et on le retire en un temps qui ne doit guère dépasser une seconde et demie.

On voit d'abord sa surface recouverte d'une couche d'huile à peu près uniforme, un peu plus épaisse seulement à la partie inférieure; au bout d'une seconde environ, cette couche s'étrangle de distance en distance, et se renfle dans les portions intermédiaires, avec assez de lenteur pour qu'on puisse très-bien observer le phénomène, puis les étranglements s'approfondissent, les renflements augmentent de diamètre et s'éloignent les uns des autres; il se forme ainsi des masses séparées qui, entraînées par la pesanteur, descendent le long de l'aiguille d'acier et viennent se joindre successivement au liquide du vase; il peut y en avoir jusqu'à cinquante.

Les étranglements et les renflements commencent à se former au bas de l'aiguille, et la transformation monte graduellement jusqu'au haut. Si le phénomène n'a pas lieu simultanément à toutes les hauteurs, c'est que l'axe solide apporte évidemment une gêne à la transformation; celle-ci a lieu, par suite, de préférence, là où la couche liquide est plus épaisse, c'est-à-dire vers le bas; on peut le prouver aisément en employant une aiguille d'acier plus grosse, de 2 millimètres, par exemple, de diamètre; dans ce cas,

moins sensiblement parfait, c'est-à-dire de tout corps tel que, pour une température donnée, sa densité soit sensiblement proportionnelle à la pression qu'il supporte. C'est ce que l'on comprendra par un exemple : supposons qu'un cylindre, dont la section soit d'un mètre carré, contienne 1 kilogramme d'air (ce gaz étant considéré comme sensiblement parfait) à la température de la glace fondante, et que le gaz soit maintenu dans ce cylindre par un piston chargé de 20000 kilogrammes. On sait que dans ces conditions, d'après les expériences de M. Regnault sur la pression et la densité des gaz, la longueur de l'espace cylindrique occupé par l'air sera de $0^m,3995$.

Supposons maintenant que la charge du piston diminue graduellement et se réduise à 10000 kilogrammes, moitié de sa valeur primitive, et voyons comment nous pourrons résoudre la question suivante : *Quelle quantité de chaleur doit-on fournir à l'air pour que sa température reste constante pendant que son volume s'accroît par la diminution de la pression?* A cet effet, voici quel sera notre raisonnement. La température devant être constante, et l'air étant supposé un gaz parfait, le produit de la pression par le volume de l'air, dont la valeur primitive est $20000 \times 0,3995 = 7990$, doit être invariable pendant l'expansion du gaz ; et le travail extérieur de l'air, chassant devant lui le piston dont la charge diminue graduellement, s'obtient en multipliant ce produit par le logarithme hyperbolique de 2, puisque 2 est le rapport des volumes du gaz au commencement et la fin de la détente ; nous avons en conséquence :

Travail effectué $= 7990 \times 0,69315 =$ environ 5538 kilogrammètres, ou unités de travail. C'est là le travail extérieur de l'air, et nous savons que le travail intérieur est négligeable ; c'est donc aussi l'équivalent mécanique de la quantité de chaleur qu'on doit donner à l'air pour rendre sa température constante, et il est clair, d'après ce

qui a été établi précédemment, que nous obtiendrons cette quantité de chaleur en calories en divisant simplement 5538 par 424, ce qui donne 13,06 calories, c'est-à-dire autant de chaleur qu'il en faut pour élever d'un degré centigrade la température de 13,06 kilogrammes d'eau. Enfin, ce résultat représente la chaleur latente de dilatation d'un kilogramme d'air, qui double son volume à la température constante de 0°,6. Le problème est résolu, et l'on voit que nous avons pu le résoudre avec le seul secours de la première loi de la thermodynamique.

6. Mais il en est autrement lorsque le travail extérieur se complique à quelque degré notable, d'un travail intérieur; en d'autres termes, lorsque les corps considérés ne sont pas des gaz parfaits, et sont tels, par exemple, que des liquides dans l'acte de l'évaporation.

Supposons, en effet, qu'un vase cylindrique, dont la section soit encore d'un mètre carré, contienne, à la température de 100 degrés centigrades, de l'eau à l'état liquide, occupant dans le cylindre une longueur de $0^{m},001$ à peu près; et qu'un piston, en contact avec l'eau, soit chargé du poids exactement suffisant et nécessaire pour s'opposer à l'émission de la vapeur : ce poids devra être égal à la pression moyenne atmosphérique sur 1 mètre carré, c'est-à-dire à 10333 kilogrammes. Si nous communiquons à l'eau un supplément de chaleur, sans modifier la charge du piston, nous savons que la température de l'eau ne s'élèvera pas, et qu'il se formera de la vapeur qui repoussera le piston. Si l'on a communiqué graduellement assez de chaleur pour vaporiser toute la quantité d'eau, la vapeur occupera une longueur de $1^{m},6455$, et le piston aura en conséquence parcouru $1^{m},6445$ contre la pression de 10333 kilogrammes. D'après ces données, proposons-nous de calculer la dépense de chaleur qui a dû être faite.

Le travail *extérieur* a pour valeur

$$10333 \times 1,6445 = 17000 \text{ kilogrammètres,}$$

qui équivalent environ à 40 unités de chaleur. Mais, en outre de ce travail que la vapeur a effectué en chassant le piston, les molécules d'eau, en surmontant leur cohésion, ont accompli un travail *intérieur*, qui n'est pas susceptible d'une mesure directe.

7. C'est dans les cas pareils que doit intervenir la seconde loi de la thermodynamique, car elle nous fournit le moyen de conclure du travail extérieur le travail total qui a été fait, tant intérieur qu'extérieur. Cette loi peut s'énoncer sous des formes diverses, et nous adoptons l'énoncé suivant :

Pour obtenir le travail total, tant intérieur qu'extérieur, multipliez la TEMPÉRATURE ABSOLUE *à laquelle s'est fait le changement de volume par la quantité dont varie le travail extérieur par une variation d'un degré dans la température.*

On entend par *température absolue* la température évaluée à partir du *zéro absolu*, ou du point de privation totale de chaleur, qui a été fixé, d'après des données expérimentales et des déductions théoriques, à 274 degrés au-dessous de la température de la glace fondante.

8. Pour appliquer la seconde loi, ainsi formulée, à la question que nous nous sommes proposée, nous supposerons que la température à laquelle se fait l'accroissement de volume (que nous avons trouvé égal à 1,6445 mètre cube) soit abaissée d'un degré centigrade. Les formules déduites des expériences de M. Regnault nous font voir qu'alors la force élastique de la vapeur est diminuée de 369,6 kilogrammes sur 1 mètre carré. Donc le travail extérieur est diminué de

$$F = 369{,}6 \times 1{,}6445 = 607{,}8 \text{ kilogrammètres}$$

par degré centigrade (1).

(1) La fonction F, augmentée d'une certaine fonction de la température, est appelée par M. Clausius : *entropie*; et par moi : *fonction thermodynamique*.

La température absolue est

$$t = 100 + 274 = 374 \text{ degrés centigrades.}$$

Par suite, le travail total tF a pour valeur :

$$tF = 374 \times 607{,}8 = 227\,300 \text{ kilogrammètres à très-peu près.}$$

Pour convertir ce résultat en unités thermales, nous divisons par 424, ce qui donne 536 calories.

Telle est la *chaleur latente de la vapeur d'eau* à 100 degrés.

Enfin, soustrayant du travail total 227300 le travail extérieur 17000, calculé art. 6, nous obtenons 910300 pour le travail intérieur.

Ainsi, dans l'acte de la vaporisation de l'eau sous la pression atmosphérique, le travail extérieur est un peu moindre que $7\frac{1}{2}$ pour 100 du travail total.

9. La seconde loi permet aussi de calculer le changement de volume, d'après la dépense de chaleur et les relations entre la pression et la température; c'est même là le principal usage qu'on a fait de cette loi dans l'histoire de la thermodynamique. Avant la publication, en septembre 1859, des expériences de MM. Fairbairn et Tate, on ne connaissait pas la valeur exacte de la densité de la vapeur d'eau, à l'état de saturation, pour les diverses températures; et pour cette raison quelques savants ont jugé utile de calculer cette densité théoriquement, au moyen de la seconde loi, d'après la chaleur latente de vaporisation dont les expériences de M. Regnault fournissaient une valeur exacte.

Voici un exemple de cette sorte de calcul :

La chaleur latente de vaporisation d'un kilogramme d'eau à 100 degrés centigrades, telle qu'elle résulte des expériences, a pour valeur en calories........ 536

Appliquant la première loi, c'est-à-dire multipliant par l'équivalent de Joule............ 424

Nous obtenons pour la chaleur latente en kilogrammètres.............................. 227307

Divisant par la température absolue, 374 degrés centigrades, nous trouvons pour le travail correspondant à 1 degré centigrade de température absolue, 607,8 kilogrammètres.

Mais la variation de la pression pour 1 degré centigrade sur la superficie d'un mètre carré est 369,6 kilogrammes. Donc, l'accroissement de volume d'un kilogramme d'eau, dans l'acte de la vaporisation, à 100 degrés centigrades, est

$$\frac{607,8}{396,6} = 1,6445 \text{ mètre cube.}$$

Ajoutant le volume primitif de l'eau, à l'état liquide, savoir 0,001, nous obtenons pour le volume d'un kilogramme de vapeur d'eau, sous la pression atmosphérique, 1,6455 mètre cube.

10. Ces exemples de l'application de la seconde loi ont été pris parmi ceux dont le calcul est le plus simple; mais pour résoudre des questions plus complexes dépendant de la même loi, la marche du calcul ne change pas : toutes les fois qu'il s'agit de déterminer la quantité de chaleur nécessaire pour produire un effet mécanique donné, on calcule le travail total d'après la variation qu'éprouve le travail extérieur quand on fait varier la température d'un degré.

11. Je vais maintenant donner une idée de la *loi de l'effet utile d'une machine thermale parfaite*. Si le corps, par exemple air ou eau, qui effectue le travail dans une machine thermale parfaite reçoit à une température fixe toute la chaleur dépensée, et s'il rend au dehors, à une température fixe plus basse que la première, toute la chaleur non convertie en travail, la partie de la chaleur totale qui est convertie en travail extérieur s'obtient en divisant la différence de ces températures par la plus haute des deux, rapportée au zéro absolu. Dans le fond, la règle que je viens d'énoncer est identique avec la seconde loi; elle reproduit sous une nouvelle forme la loi de l'article 7; mais

il serait peut-être difficile de démontrer cette identité substantielle par des raisonnements très-simples, et sans recourir à la considération des limites de rapports. Cette règle étant admise, ses applications sont faciles. Elle nous apprend plusieurs faits intéressants, par exemple celui-ci : si la vapeur qui met une machine en mouvement reçoit toute la chaleur dépensée à une température qui n'excède pas 120 degrés centigrades (correspondant à la température absolue $120 + 274 = 394$ degrés), et si toute la chaleur non convertie en travail extérieur est transmise au dehors à une température qui ne soit pas au-dessous de 40 degrés centigrades (c'est un cas assez ordinaire dans la condensation de la vapeur), le rendement dynamique de cette machine, c'est-à-dire la fraction de la chaleur totale dépensée qui est convertie en travail extérieur, ne peut jamais surpasser la valeur suivante :

$$\frac{120 - 40}{120 + 274} = \frac{80}{394} = 0{,}203.$$

La même loi nous apprend encore que dans aucune machine à vapeur, la chaleur dépensée ne peut être totalement convertie en travail extérieur, et qu'il faudrait, pour cette conversion totale, que la température du condenseur ou réfrigérant fût le *zéro absolu*, température qu'il n'est pas humainement possible d'atteindre. Ainsi qu'on peut en juger par ces résultats, la seconde loi de la thermodynamique est propre à nous mettre en garde contre des efforts inutiles pour accroître les services réels des machines au delà de certaines limites.

12. Il semble donc qu'aucune difficulté sérieuse ne s'oppose à l'introduction de la seconde loi et de ses applications les plus essentielles dans le programme des cours populaires sur la thermodynamique. Une tâche plus difficile serait d'établir dans ces cours et de vulgariser la liaison de cette loi avec l'idée de « la chaleur considérée comme un

mode de mouvement. » C'est qu'en effet la seconde loi est une conséquence rigoureuse, suivant les principes établis de la dynamique, de l'hypothèse que la chaleur consiste dans un *tourbillonnement des molécules des corps*. Cette connexion fut mise au jour en février 1850, et encore en décembre 1851 (1), mais dans un appareil d'analyse mathématique fort au-dessus du niveau de l'instruction populaire; et, aujourd'hui même, une démonstration dégagée des formules de l'algèbre, qu'on a trouvée en 1865 (2), ne peut être comprise sans une grande habitude des raisonnements scientifiques. Je conclus qu'il y a ici, comme je l'ai dit au début de cet article, une lacune à combler d'une manière ou de l'autre; en ce qui concerne la seconde loi de la thermodynamique, la vulgarisation de cette science est en arrière de dix-huit années, relativement à la science elle-même.

RECHERCHES SUR LE CHLORURE DE CHAUX,

Pour servir d'Introduction à une Étude sur l'emploi de ce corps dans le blanchiment des tissus;

PAR M. J. KOLB,
Docteur ès Sciences, Ingénieur civil,
Directeur de la Manufacture de Produits chimiques de
MM. Kuhlmann et Cie, à Amiens.

L'historique des chlorures décolorants suffirait seul pour donner matière à une volumineuse dissertation, et l'énumération fort longue des études dont ces corps ont été l'objet, semblerait indiquer qu'un si grand nombre de travaux n'a dû laisser prise à aucune recherche nouvelle si elle ne

(1) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. XX.

(2) *London Edinburg and Dublin philosophical Magazine*, octobre 1865; *The Engineer*, 1865, p. 245.

laissait soupçonner en même temps des points obscurs ou des faits diversement interprétés.

Il y a en effet sur la constitution des chlorures décolorants des opinions assez variées. Chacune d'elles compte de nombreux partisans; mais, faute d'expériences suffisamment concluantes, plusieurs théories sont encore aujourd'hui à l'état d'hypothèses également admissibles.

Plusieurs chimistes, se basant sur la combinaison du chlore avec l'eau, veulent voir dans les chlorures décolorants des composés analogues à l'hydrate de chlore.

En adoptant cette manière de voir, on aurait des chlorures d'oxydes dont M. Martens a défendu la cause avec un certain talent (1). Ces chlorures d'oxydes se formuleraient ainsi :

$$(KO)Cl \quad (NaO)Cl \quad (CaO)Cl.$$

M. Millon (2), tout en admettant la combinaison directe du chlore et des alcalis, considère le chlore comme complémentaire de tout l'oxygène que peuvent prendre ces bases; et par cette ingénieuse supposition rapproche les chlorures décolorants des bioxydes, dont ils ne différeraient que par la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'oxygène.

Peroxyde de calcium.	Chlorure de chaux.
$Ca \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right.$	$Ca \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \right.$

D'autres chimistes veulent trouver dans ces combinaisons la présence de l'eau oxygénée

$$CaO,HO + Cl = CaCl + HO^2.$$

On a aussi cherché à étendre jusqu'aux chlorures décolorants l'opinion de M. Schoenbein sur les chlorates, et les considérer, ainsi que ces derniers, comme une combinaison

(1) *Mémoires couronnés de l'Académie Royale de Bruxelles*, t. X.
(2) *Journal de Pharmacie*, t. XXV.

d'ozone et de chlorure alcalin :

$$CaO,Cl = CaCl,\overset{(o)}{O}.$$

Toutes ces théories ne diffèrent pour ainsi dire que par la manière dont on groupe les trois éléments : chlore, calcium et oxygène : elles s'accordent sur ce point que le produit est fort instable et que le contact des acides les plus faibles en chasse le chlore :

$$CaO,Cl + CO^2 = CaO,CO^2 + Cl.$$

Je citerai enfin l'hypothèse la plus accréditée grâce aux beaux travaux de Balard (1) et de Gay-Lussac (2).

Cette théorie considère les chlorures décolorants comme un mélange d'un équivalent d'hypochlorite et d'un équivalent de chlorure alcalin :

$$2CaO,Cl = CaO,ClO + CaCl.$$

M. Balard donne au sujet de l'action des acides sur ce produit une explication que je résume par les deux formules successives :

$$CO^2 + (CaO,ClO + CaCl) = CaO,CO^2 + CaCl + ClO,$$
$$CO^2 + ClO + CaCl = CaO,CO^2 + 2Cl,$$

qui peuvent se confondre dans une formule unique :

$$2CO^2 + (CaOClO + CaCl) = 2(CaO,CO^2) + 2Cl.$$

Avant d'exposer mes recherches personnelles, je crois utile de donner quelques explications sur le mode d'analyse auquel j'ai eu recours dans la suite de mes expérimentations.

Si le chlorure de chaux était pur et exempt de tout autre composé chloré, son analyse se bornerait à doser le chlore par la méthode de Gay-Lussac (3), la chaux par les procédés ordinaires, et l'eau par différence.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVII.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. V.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LX.

Remarquons immédiatement que le procédé chlorométrique de Gay-Lussac permet dans l'hypothèse des hypochlorites de traduire en acide hypochloreux le poids de chlore indiqué au chloromètre.

Ainsi, supposons que le chloromètre nous indique 710 milligrammes de chlore, ce que je désignerai à l'avenir par l'expression

710 chlore *actif;*

cela peut se traduire à volonté par

$$\left.\begin{matrix} 710\,Cl \\ 560\,CaO \end{matrix}\right\} = 2CaOCl,$$

ou bien par

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} 355\,Cl \\ 200\,Ca \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} 435\,ClO \\ 280\,CaO \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} = ClCa + CaO,ClO.$$

Il existe un autre moyen fort précis de déterminer le chlore.

L'ammoniaque a la propriété de transformer à chaud en chlorure de calcium une dissolution de chlorure de chaux; il se dégage de l'azote, et la réaction peut s'exprimer par

$$AzH^3 + 3CaOCl = 3CaCl + 3HO + Az.$$

On a donc une dissolution ammoniacale de chlorure de calcium, dans laquelle il est facile de doser le chlore en se servant des liqueurs titrées d'argent, et en employant les précautions nécessaires en pareil cas.

Ces deux modes de dosage se contrôlent parfaitement l'un par l'autre lorsque le chlorure de chaux est pur. Supposons maintenant qu'à ce chlorure de chaux pur (quelle que soit du reste l'hypothèse admise sur sa constitution), on ajoute une certaine quantité de chlorure de calcium. Cela se présente par exemple lorsqu'on fait arri-

ver sur la chaux, du chlore mal lavé et entraînant avec lui de l'acide chlorhydrique : cela se voit encore lorsque le chlorure de chaux lui-même s'est partiellement transformé en chlorate (1).

Le titre chlorométrique n'accusera pas trace de ce chlore étranger, qu'à l'avenir j'appellerai chlore *inactif*, tandis que la liqueur d'argent le précipitera et par suite le dosera en même temps que le chlorure de chaux transformé par l'ammoniaque.

La différence entre le poids de chlore trouvé chlorométriquement et le poids de chlore déterminé par le procédé ammoniacal, donnera donc le chlore *inactif*, c'est-à-dire celui du chlorure de calcium étranger.

Il arrive enfin que le chlorure de chaux renferme du chlorate. La détermination de l'acide chlorique par les méthodes généralement indiquées est, dans ce cas, impraticable; mais j'ai trouvé, dans une réaction signalée par MM. Fordos et Gélis, un procédé à la fois très-commode et très-exact pour doser les chlorates.

D'après ces savants, « l'hydrogène à l'état naissant dé- » compose l'acide chlorique : ainsi le chlorate de potasse » est transformé en chlorure de potassium quand on le » traite par du zinc et de l'acide sulfurique très-étendu. »

Après m'être convaincu, en expérimentant sur des chlorates de potasse et de chaux purs, que ce fait est réel, j'ai constaté qu'il est d'une exactitude qui en rend l'application propre à l'analyse chimique : et je n'hésite pas à recommander ce nouveau mode de dosage à cause de sa simplicité.

Voici comment j'ai opéré : soit un mélange de chlorure de chaux, de chlorure de calcium et de chlorate de chaux. Le titre chlorométrique donne le chlore actif; le procédé ammoniacal donne le chlore actif plus le chlore inactif; un

---

(1) *Voir* page 278.

troisième échantillon est alors traité à chaud par l'ammoniaque (qui n'a aucune action sur le chlorate de chaux); la liqueur est ensuite acidifiée par l'acide sulfurique étendu, et on y projette de menus fragments de zinc. Au bout de quelques heures, le chlorate est transformé en chlorure : on dose par les sels d'argent; en retranchant du poids ainsi trouvé le chlore actif et le chlore inactif, on a par différence le chlore du chlorate.

Le chlorure de chaux peut s'obtenir, soit à l'état solide, soit à l'état liquide : je m'occuperai tout d'abord du produit solide.

La formule CaO,Cl, qu'on emploie généralement pour le représenter, est complétement insuffisante à plusieurs points de vue. Il est d'abord de toute impossibilité d'obtenir du chlorure de chaux exempt d'eau : toutes mes tentatives à cet égard ont totalement échoué, soit que j'aie cherché à traiter par le chlore la chaux anhydre, soit que j'aie essayé, après avoir saturé de chlore l'hydrate de chaux sec, d'enlever au composé ainsi obtenu une partie de l'eau apportée par la chaux éteinte. L'eau fait donc partie constituante du chlorure de chaux. J'ai ensuite cherché à saturer l'hydrate de chaux pur et sec avec du chlore sec, en évitant par une réfrigération suffisante que la température ne s'élève pendant l'absorption du gaz. De nombreuses expériences m'ont toujours amené à un maximum d'absorption à peu près constant et qui n'a jamais dépassé les chiffres suivants :

Cl actif	38,5
Cl inactif	0,2
CaO	45,8
HO	14,7
Matières non dosées, pertes, erreurs, et traces de chlorates	0,8
	100,0

Le chlorure ainsi obtenu correspond assez sensiblement à la formule

$$2Cl, 3(CaO, HO),$$

qui peut s'écrire encore

$$2(CaO, HO, Cl) + CaO, HO,$$

et dont le calcul indique pour 100 parties :

Cl actif	39,0
CaO	46,2
HO	14,8

Ce chlorure type marque 123° au chloromètre.

Avec de grandes précautions, je suis arrivé, non sans peine, à des chlorures secs titrant 121 à 122 degrés; mais jamais je n'ai pu obtenir un degré plus élevé.

La formule $2(CaO, HO, Cl) + CaO, HO$ représente donc le chlorure de chaux type à l'état sec; car une fois ce corps ainsi constitué, on ne peut en distraire aucune des parties constituantes (pas même le terme CaO, HO) sans produire immédiatement une rupture d'équilibre.

Dans l'industrie on ne cherche pas à atteindre ce titre élevé; ce serait du reste une imprudence, vu le peu de stabilité qui en est la conséquence.

On n'y arrive même pas accidentellement, parce que les chaux employées contiennent presque toujours quelques matières étrangères, plus un peu de chaux carbonatée, et aussi une petite quantité d'eau en excès : aussi peut-on tout au plus arriver à des chlorures marchands de 115 à 118 degrés chlorométriques.

En présence d'un excès de chlore, le chlorure type peut se conserver intact à basse température. L'excès de chlore n'a aucune action sur le terme CaO, HO. Le chlore en excès n'est donc pas une cause de transformation des chlorures en chlorates.

Un excès de chaux n'a d'autre influence que de donner

plus de stabilité au chlorure; mais en cela la chaux n'agit que comme matière inerte; car toute autre substance inactive (carbonate ou sulfate de chaux) produit le même effet.

L'eau dédouble d'une manière bien tranchée le chlorure sec :

$$\underbrace{2Cl, 3(CaO, HO)}_{\text{(Chlorure sec)}} = \underbrace{CaO, HO}_{\text{(insoluble)}} + \underbrace{2(CaO, HO, Cl)}_{\text{(partie soluble).}}$$

L'analyse confirme rigoureusement ce fait; mais elle indique toujours dans la partie dissoute un léger excès de chaux qui varie entre $0^{gr},50$ et $0^{gr},70$ par litre, et qui n'est nullement proportionnel à la quantité de chlorure dissous. Ce petit excès est donc dû seulement à la solubilité dans l'eau de la chaux précipitée.

Le chlorure de chaux liquide peut donc être représenté par la formule

$$2(CaO, Cl) + Aq,$$

mais sa véritable constitution est bien

$$CaO, ClO + CaCl + Aq.$$

Je suis arrivé à en avoir la conviction par une expérience bien simple et basée sur les indications que peut fournir une dissolution saturée de chlorure de chaux dans l'eau.

Soit une dissolution de chlorure de chaux pur.

Si ce chlorure de chaux est uniquement une combinaison de chlore et de chaux (CaO) Cl, sa dissolution, saturée ou non, donnera toujours une concordance parfaite dans les deux procédés d'analyse du chlore, soit par la méthode chlorométrique, soit par les sels d'argent après traitement par l'ammoniaque.

Si, au contraire, comme le pensent Balard et Gay Lussac, le chlorure de chaux est un mélange d'un équivalent de CaCl, et d'un équivalent de CaO, ClO, l'eau que l'on saturera de ce mélange se saturera isolément de chacun des

deux composants ; et il est excessivement probable que ceux-ci ayant une solubilité différente, se dissoudront en proportions inégales. Il en résultera alors un désaccord complet entre les deux modes de dosage du chlore.

En effet, supposons, par exemple, que l'eau se sature de 3 équivalents de CaCl, et de 1 équivalent seulement de CaO,ClO. La dissolution saturée contiendra alors

$$3(CaCl) + CaO,ClO,$$

et l'on trouvera comme chlore total, par les sels d'argent, après traitement par l'ammoniaque,

$$4Cl.$$

Tandis que le procédé chlorométrique ne pourra indiquer que 2Cl ; car

$$3CaCl + CaO,ClO$$

peut s'écrire

$$2CaCl + 2(CaO,Cl).$$

Je ne citerai qu'une des nombreuses expériences que j'ai entreprises dans ce sens, et qui m'ont toujours fourni des résultats analogues au suivant.

Un chlorure de chaux sec et pur ainsi composé :

34,3	Cl actif
0,1	Cl inactif
49,1	CaO
16,5	HO (par différence)

a été mis en grand excès au contact de l'eau. Après avoir facilité par le temps et par l'agitation la saturation de cette eau, j'ai obtenu, pour un litre de la liqueur ainsi saturée, la composition suivante :

73,1 gr	Cl (méthode chlorométrique),
218,2	Cl (méthode ammoniaco-argentique),
172,6	CaO.

Ces chiffres ne peuvent s'expliquer qu'en traduisant en

acide hypochloreux le résultat chlorométrique obtenu : ils indiquent une grande différence de solubilité entre le chlorure de calcium et l'hypochlorite ; ils donnent alors

$$\left.\begin{array}{r}44^{gr},7\\28,8\end{array}\right\}\begin{array}{l}ClO\\CaO\end{array}$$
$$\left.\begin{array}{r}181,4\\102,2\end{array}\right\}\begin{array}{l}Cl\\Ca\end{array}$$

Cette démonstration, par la saturation, me paraît assez concluante pour qu'on puisse, avec toute certitude, formuler ainsi le chlorure liquide :

$$CaO,ClO + CaCl + Aq\,;$$

mais il ne faudrait pas se hâter d'affirmer que le chlorure sec doit également être considéré comme un mélange d'hypochlorite de chaux, et de chlorure de calcium,

$$CaO,ClO,HO + CaCl,HO + CaO,HO,$$

car, jusqu'à ce qu'on ait pu constater dans ce chlorure sec l'existence de l'acide hypochloreux au moyen de procédés et de réactifs où l'emploi de l'eau soit rigoureusement proscrit, rien n'évitera l'objection : que le chlorure sec peut parfaitement être un composé de chlore et de chaux hydratée, composé que l'eau a la propriété de dédoubler en hypochlorite et chlorure alcalin.

Précisément la manière toute différente dont l'acide carbonique sec agit sur le chlorure de chaux sec ou liquide (1), donne à cette objection un gain de cause complet.

Ce dédoublement par l'eau n'est pas une exception en chimie ; l'acide hypoazotique par exemple, au contact de l'eau, se scinde en acide azotique et en acide azoteux :

$$2AzO^4 + Aq = AzO^3 + AzO^5 + Aq,$$

et nous ne pouvons cependant en conclure que l'acide hy-

(1) *Voir* page 283.

deux

ceux-

propo

compl

En

de 3

CaO,

et l'o

après

Tand

quer

peut

Jo

ent

rési

I

a é

fac

cet

sat

La dissolution était exempte de chlorates, et la quantité de chlore actif avait doublé.

Ces résultats indiquent qu'il s'est formé :

Soit :		Soit :	
gr		gr	
10,78	Ca	7,54	CaO
19,10	Cl	11,70	ClO
22,90	ClO libre et dissous.	5,38	Ca
		9,56	Cl
		19,12	Cl libre et dissous.
$2 CaCl + 2 ClO.$		$(CaO, ClO + CaCl) + 2 Cl.$	

Mais il faudrait, dans le second cas, en admettant que le chlorure de chaux est resté intact, admettre aussi qu'un litre d'eau a dissous 19 grammes de chlore : ce qui n'est pas possible, surtout après avoir été soumis à l'agitation d'un barbottage d'air.

De plus, le liquide n'a aucun des caractères d'odeur ou de couleur d'une dissolution de chlore : il suffirait, pour s'en convaincre, d'y verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique qui alors lui donne cette odeur et cette couleur caractéristiques de l'eau chlorée :

$$ClO + HCl = HO + 2 Cl.$$

Le liquide présente, outre une acidité énergique, tous les caractères d'une dissolution d'acide hypochloreux ; enfin la distillation enlève toute espèce de doute à cet égard : car, dans la seconde supposition, l'ébullition devrait, en chassant le chlore dissous, laisser le chlorure de chaux plus ou moins intact (1), et titrant au chloromètre; tandis qu'en réalité la distillation ne laisse que du chlorure de calcium sans titre chlorométrique et sans chlorate appréciable.

Plusieurs expériences semblables et faites sur des dissolutions plus on moins concentrées de chlorure de chaux

---

(1) *Voir* page 280.

m'ont toujours confirmé ces résultats, qui s'expliquent par l'équation

$$CaO,ClO + CaCl + Aq + 2Cl = 2CaCl + Aq + 2ClO.$$

En d'autres termes, le chlore à froid transforme le chlorure de chaux liquide en chlorure de calcium et en acide hypochloreux libre. Ce dernier, vu sa grande solubilité, reste en dissolution dans la liqueur, pourvu qu'elle soit suffisamment étendue.

Ceci me conduit à deux remarques : la première, c'est qu'on trouve dans cette réaction un procédé très-commode pour préparer l'acide hypochloreux. Il suffit de saturer de chlore une dissolution de chlorure de chaux, d'agiter pour chasser le chlore dissous, puis de distiller.

La seconde remarque est celle-ci : l'acide hypochloreux libre est sans action sur une dissolution de chlorure de calcium ; cette observation sera d'une grande importance lorsque je m'occuperai de l'action des acides sur le chlorure de chaux.

La chaleur exerce sur le chlorure sec une action très-nette et, du reste, parfaitement connue. Une température de 80 à 90 degrés est plus que suffisante pour le transformer en chlorate :

$$6CaO,Cl = 5CaCl + CaOClO^5.$$

L'analyse m'a toujours donné pour le chlore du chlorate $\frac{1}{6}$ environ du chlore chlorométrique primitif. On ne peut obtenir une exactitude rigoureuse, car la réaction ne se fait jamais sans qu'il y ait un léger dégagement de chlore, que l'odorat constate facilement.

Une température bien inférieure (35 à 40 degrés) suffit souvent pour transformer le chlorure de chaux, surtout lorsqu'il est riche ; et quand, dans une grande masse de ce produit, une cause accidentelle occasionne une décomposition *partielle* à l'un des points de la masse, la décomposi-

tion se propage de proche en proche et de plus en plus rapidement, jusqu'à ce que la masse entière soit transformée. Il m'a été facile d'en trouver la raison. La transformation du chlorure en chlorate non-seulement exige qu'on chauffe le chlorure, mais, de plus, dégage elle-même de la chaleur. Il suffit, pour s'en convaincre, de mettre dans une étuve à thermomètre un vase contenant du chlorure de chaux dans lequel plonge un autre thermomètre. Au moment où la conversion en chlorate se produit, les deux thermomètres, qui jusque-là avaient marché d'accord, accusent une forte différence. Il arrive donc que quand, dans une masse de chlorure de chaux, une molécule se transforme accidentellement en chlorate, elle dégage assez de chaleur pour transformer à son tour sa voisine ou même plusieurs de ses voisines ; et le phénomène suit alors une progression croissante jusqu'à conversion totale de la masse.

Si le chlorure de chaux est faible en titre, cet accident est bien moins à craindre ; chaque molécule de chlorure se trouve pour ainsi dire isolée par la chaux en excès, et lors même qu'elle viendrait à se transformer en chlorate, la chaleur dégagée aurait d'abord à se répartir sur la matière inerte qui l'englobe avant d'agir sur la molécule la plus voisine.

Dans la préparation du chlorure de chaux, l'absorption du chlore par la chaux produit aussi un dégagement de chaleur : il est donc important de ne faire arriver le chlore que très-lentement, sinon on s'expose à produire du chlorate.

La formation du chlorate par voie sèche est toujours accompagnée d'un fait très-curieux. Le chlorure, qui était parfaitement sec, prend, au moment où il se décompose, une forme pâteuse : on voit et on peut constater qu'il abandonne de l'eau. Celle-ci s'évapore ensuite si l'on maintient une température élevée.

Ce fait est assez difficile à expliquer, car on ne sait point

comment le chlorure de calcium et le chlorate de chaux se partagent l'eau amenée par la chaux hydratée ; je puis seulement supposer que le chlorate de chaux est anhydre ; l'équation suivante rend alors compte de cet abandon d'eau :

$$6(CaO,HO,Cl) + 3CaO,HO = CaO,ClO^5 + 3CaO,HO + 5(CaCl,HO) + HO.$$

Je signale ce fait qui, dans la fabrication industrielle, est un indice souvent utile à consulter.

Le chlorure de chaux liquide est bien moins altérable à la chaleur : lorsqu'il n'est pas trop concentré, on peut le faire bouillir pendant plusieurs heures sans le modifier sensiblement : ce n'est que lorsqu'il est très-dense qu'il se convertit partiellement en chlorate, mais la réaction est complexe ; il se dégage souvent de l'oxygène seul ou mélangé de chlore, et dont il serait difficile de préciser l'origine.

La lumière solaire agit comme la chaleur sur le chlorure de chaux sec, mais avec beaucoup moins d'énergie : ainsi il faut quinze jours d'insolation pour que 100 grammes de chlorure, contenant 35^{gr},2 chlore actif, donnent une transformation de 2^{gr},9 chlore en chlorate.

L'insolation donne avec le chlorure liquide un phénomène auquel j'étais loin de m'attendre : elle le transforme partiellement en chlorite. La présence de l'acide chloreux se reconnaît très-facilement à la belle couleur jaune d'or que les acides affaiblis communiquent à la dissolution d'un chlorite, et à la décoloration immédiate de l'indigo, même en présence d'un grand excès d'acide arsénieux.

Cette formation se produit probablement suivant l'équation

$$2CaO,ClO + 2CaCl = CaO,ClO^3 + 3CaCl.$$

L'insolation des bains de chlorure dans le blanchiment des tissus peut donc avoir sur ces derniers une influence *toute particulière* et probablement des plus nuisibles.

Je m'occuperai maintenant de l'action des acides sur le chlorure de chaux.

On admet généralement que le chlorure de chaux soumis aux acides même les plus faibles laisse dégager du chlore.

Prenons du chlorure de chaux liquide et un acide quelconque

$$(CaO,ClO + CaCl) + 2SO^3,HO.$$

Pour expliquer le dégagement de chlore, on suppose que le premier équivalent d'acide met en liberté l'acide hypochloreux,

$$CaO,ClO + SO^3,HO = CaO,SO^3,HO + ClO,$$

puis que l'acide hypochloreux libre agit sur l'élément CaCl pour en oxyder le métal et le rendre susceptible de combinaison avec le second équivalent d'acide sulfurique,

$$ClO + CaCl + SO^3,HO = CaO,SO^3,HO + 2Cl.$$

Cette explication, pour arriver à son but, suit une marche fort pénible et sacrifie, peut-être un peu à la légère, la stabilité bien connue du chlorure de calcium : elle laisse donc une large prise au doute.

L'oxydation qu'elle admet du chlorure de calcium par l'oxygène supposé à l'état naissant, n'existe pas, et il n'est besoin, pour le prouver, que de citer deux faits : M. Williamson prépare l'acide hypochloreux en traitant par le chlore du carbonate de chaux récemment précipité et tenu en suspension dans l'eau. La réaction est

$$CaO,CO^2 + 2Cl + HO = CO^2 + CaCl + ClO + HO.$$

Il suffit de distiller ensuite pour recueillir ClO.

Ce procédé, qui, j'en ai fait l'expérience, réussit parfaitement, ne permet pas d'admettre l'oxydation du chlorure de calcium par l'acide hypochloreux libre, car elle devrait

immédiatement avoir lieu ici, et l'équation précédente serait aussitôt suivie de celle-ci :

$$CO^2 + CaCl + ClO + HO = CaO,CO^2 + 2Cl + HO,$$

autrement dit, le chlore n'aurait aucune action sur le carbonaté de chaux.

Je rappellerai enfin l'expérience du chlorure de chaux liquide qu'on sature de chlore : expérience citée page 276 et traduite par la formule

$$CaO,ClO + CaCl + Aq + 2Cl = 2CaCl + Aq + 2ClO.$$

Elle prouve parfaitement aussi que l'acide hypochloreux libre peut rester au contact du chlorure de calcium sans exercer aucune action sur celui-ci, et par suite sans l'oxyder en dégageant du chlore.

Il nous faut donc renoncer à cette explication de l'action des acides sur le chlorure de chaux, et avant d'en chercher une autre, je me suis d'abord demandé si tous les acides dégagent réellement du chlore par leur contact avec le chlorure de chaux.

L'acide carbonique le premier m'a donné une exception. En faisant passer un grand excès de ce gaz dans une dissolution de chlorure de chaux, aucun gaz chloré ne se dégage, la liqueur devient franchement acide, et l'analyse apprend qu'il s'est simplement formé du carbonate de chaux et de l'acide hypochloreux qui est resté en dissolution. L'action de l'acide carbonique ne parvient jamais à précipiter plus que la moitié de la chaux : elle n'y arrive même pas d'une façon complète.

En tous cas, la réaction se borne à ceci :

$$(CaCl + CaO,ClO) + 2CO^2 = CO^2 + CO^2,CaO + ClO + CaCl.$$

Ce fait a lieu, non-seulement pour le chlorure liquide, mais pour le chlorure de chaux sec exposé à l'air ordinaire, c'est-à-dire plus ou moins humide.

Ainsi 10 grammes d'un chlorure sec contenant

$0^{gr},00$ Cl inactif
$3^{gr},81$ Cl actif
4, 12 CaO

ont été largement étalés sur une grande plaque et abandonnés à l'action de l'air. Au bout d'une semaine, la masse, devenue pâteuse par l'absorption de l'humidité, a donné à l'analyse

$0^{gr},00$ Cl actif
1, 88 Cl inactif

c'est-à-dire qu'en présence de l'eau atmosphérique le chlorure de chaux sec prenant la composition

$$(CaCl + CaOClO) + 2HO + CaO,HO,$$

l'élément CaCl est resté parfaitement intact, tandis que l'acide carbonique s'est simplement substitué à l'acide hypochloreux qui s'est dégagé :

$$CaO,ClO + CO^2 = CaO,CO^2 + ClO.$$

Si maintenant on prend du chlorure de chaux rigoureusement sec, c'est-à-dire préparé avec de l'hydrate de chaux desséché et du chlore parfaitement sec; puis qu'on fasse agir sur ce produit de l'acide carbonique complétement desséché, on obtient un résultat tout à fait inattendu.

Tout le chlore se dégage et il ne reste plus que du carbonate de chaux mélangé de chaux hydratée.

Ainsi le chlorure composé comme il suit :

31,7 Cl actif
0,2 Cl inactif
50,1 CaO

traité par l'acide carbonique sec, a donné un dégagement de chlore et n'a laissé que

0,0 Cl actif
0,4 Cl inactif

c'est-à-dire une quantité très-insignifiante de chlorure de calcium.

Ce fait me paraît significatif; il semble indiquer que dans le chlorure sec l'hypochlorite et le chlorure de calcium ne préexistent pas, et que le dédoublement n'a lieu que sous l'influence de l'eau.

Il est même facile d'expliquer pourquoi à l'air ordinaire le chlorure de chaux se conduit comme chlorure liquide et non comme chlorure sec; car pour 6 parties d'acide carbonique que le chlorure sec peut prendre à l'air, il y trouve en même temps 60 à 90 parties d'eau. Le chlorure s'hydrate donc en même temps, et peut-être avant, qu'il se carbonate.

Le chlorure de chaux qu'on emploie à sec comme désinfectant dégage donc de l'acide hypochloreux et non du chlore.

L'acide chlorhydrique agit toujours sur le chlorure de chaux en dégageant du chlore; car il commence par déplacer l'acide hypochloreux : ce dernier, mis en liberté, est incompatible avec l'acide chlorhydrique excédant :

$$ClO + ClH = HO + 2Cl.$$

C'est une réaction facile à vérifier en préparant de l'acide hypochloreux et en y versant de l'acide chlorhydrique aussi étendu qu'on voudra.

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de chaux est donc

$$(CaCl + CaOClO) + 2HCl = 2CaCl + 2HO + 2Cl,$$

réaction dans laquelle l'élément CaCl est demeuré parfaitement inactif.

L'action de l'acide sulfurique sur le c[illegible] de [illegible]
été étudiée par Gay-Lussac; e
concordent parfaitement ave
Si l'on verse avec précau

dans une dissolution de chlorure de chaux qu'on agite constamment, il se produit une première réaction qui met de l'acide hypochloreux en liberté,

$$(CaCl + CaOClO) + SO^3 = CaCl + CaO,SO^3 + ClO;$$

mais si on continue à verser de l'acide sulfurique, il attaque à son tour le chlorure de calcium et dégage de l'acide chlorhydrique :

$$CaCl + CaO,SO^3 + ClO + SO^3 = 2CaO,SO^3 + HCl + ClO.$$

Mais $HCl + ClO = HO + 2Cl$, et finalement il se dégage du chlore.

Ceci explique pourquoi on obtient de l'acide hypochloreux en versant peu d'acide sulfurique dans beaucoup de chlorure de chaux maintenu en agitation; tandis qu'on obtient toujours du chlore lorsqu'on mélange brusquement et sans précaution le chlorure et l'acide sulfurique.

L'acide azotique donne avec le chlorure de chaux une sorte d'eau régale.

L'acide hypoazotique donne un dégagement de chlore :

$$AzO^4 + ClO = AzO^5 + Cl.$$

L'acide sulfureux, et en général tous les acides oxydables, donnent du chlore en fixant l'oxygène :

$$SO^2 + ClO = SO^3 + Cl.$$

Ceci explique pourquoi certains acides organiques dans leur contact avec le chlorure de chaux donnent du chlore, tandis que d'autres ne dégagent que de l'acide hypochloreux. Ainsi l'acide oxalique s'oxyde en donnant

$$C^2O^3,3HO + ClO = 2CO^2 + 3HO + Cl.$$

En somme, l'action des acides sur le chlorure de chaux se résume à ceci :

1° Ils déplacent tous l'acide hypochloreux ; et leur action s'arrête là, si l'acide hypochloreux mis en liberté ne se trouve pas en présence d'acide chlorhydrique ou d'un acide oxydable.

2° Si l'acide hypochloreux rencontre de l'acide chlorhydrique ou un acide oxydable, il se dégage du chlore.

3° En tous cas, l'acide hypochloreux n'exerce aucune action sur le chlorure de calcium ; ce dernier n'est attaqué que par les acides puissants.

Beaucoup de sels oxydables s'oxydent aux dépens du chlorure de chaux en le transformant en chlorure de calcium. Par des mélanges en proportions convenables je suis arrivé à vérifier parfaitement des équations du genre de celle-ci :

$$CaS + 2(CaCl + CaO, ClO) = CaO, SO^3 + 4CaCl.$$

Il en est de même pour les sulfites, hyposulfites, arsénites, sels de protoxyde de fer, etc.

Je me propose de traiter tout spécialement l'action du chlorure de chaux sur les matières textiles ; mais je ne puis m'empêcher de faire, dès à présent, un rapprochement entre cette action et celle qu'exerce le chlorure de chaux sur les sels oxydables.

On admet dans le blanchiment des tissus que le chlorure de chaux a pour but d'oxyder, et par suite de rendre saponifiables, certaines résines colorées qui se trouvent dans le fil brut.

Pour expliquer cette oxydation, on suppose que le chlorure de chaux dont le fil est imprégné, dégage du chlore au contact d'un acide (carbonique, sulfurique ou chlorhydrique).

Le chlore naissant agit à son tour sur l'eau, la décompose et forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène naissant. Ce dernier enfin oxyde la résine textile.

Cette explication est irrationnelle : en effet, prenons

100 équivalents de chlorure de chaux et 2 équivalents d'acide chlorhydrique :

$$100(CaOClO + CaCl) + 2HCl = 98(CaOClO + CaCl) + 2CaCl + 2HO + 2Cl.$$

En admettant qu'au contact de la matière organique on ait

$$2HO + 2Cl = O^2 + 2ClH,$$

l'oxydation a régénéré 2 équivalents d'acide chlorhydrique qui, à leur tour, vont agir sur l'excédant de chlorure de chaux resté intact, vont en dégager 2 nouveaux équivalents de chlore, et ainsi de suite jusqu'à ce que les 100 équivalents de chlorure de chaux aient été transformés. Il suffirait donc de quelques grammes d'acide chlorhydrique pour décomposer une quantité indéfinie de chlorure de chaux en dissolution.

Cette explication amène du reste à cette conclusion que l'action d'un acide est indispensable à l'oxydation, et par suite au blanchiment : or il n'en est rien, et voici comment je le démontre :

J'ai mis des fils de lin brut très-colorés dans de l'eau distillée privée d'air ; puis au moyen de vases communiquants j'ai remplacé cette eau par une dissolution faible de chlorure de chaux, sans qu'il entre trace d'air, ni par conséquent d'acide carbonique. Le tout a été mis à l'abri de la lumière, et quelques heures après le fil s'est trouvé parfaitement blanchi.

En répétant l'expérience avec du chlorure de chaux dosé et un grand excès de fil, ce dernier s'est encore blanchi (mais moins bien, vu sa masse beaucoup trop forte pour la quantité de chlorure en présence).

Aucun dégagement de gaz n'a eu lieu et la dissolution de chlorure de chaux s'est complétement et rigoureusement transformée en chlorure de calcium. L'essai a été répété

en grand dans une des plus importantes usines de la Somme, et a parfaitement confirmé l'expérience du laboratoire.

Il en résulte donc que, dans le blanchiment, l'oxydation se fait tout simplement comme lorsqu'il s'agit des sels métalliques oxydables. Le chlorure de chaux se transforme en chlorure de calcium :

$$\mathrm{CaCl} + \mathrm{CaO,ClO} = 2\mathrm{CaCl} + 2\mathrm{O}.$$

En pratique, dans la série des opérations du blanchiment les acides jouent néanmoins un rôle non-seulement utile, mais indispensable; je ne l'examinerai point ici, mais je puis dès à présent déduire de cette étude un classement nouveau des procédés du blanchiment.

1° Blanchiment par immersion simple dans le chlorure de chaux sans contact d'air : d'où oxydation sans dégagement gazeux;

2° Blanchiment par immersion suivie du contact de l'acide carbonique atmosphérique : d'où dégagement d'acide hypochloreux;

3° Blanchiment par immersion suivie du contact de l'acide chlorhydrique : d'où dégagement de chlore;

4° Blanchiment par immersion suivie du contact de l'acide sulfurique : d'où dégagement d'acide hypochloreux ou de chlore suivant la proportion d'acide employée.

Chacun de ces procédés est à approfondir tout spécialement; c'est ce que je ferai dans la suite de cette étude.

DESCRIPTION D'UN APPAREIL POUR LA PROJECTION MÉCANIQUE DES MOUVEMENTS VIBRATOIRES;

Par M. A. CROVA.

L'étude mathématique des mouvements de vibration et de propagation des ondes sonores rend compte de tous les

phénomènes de propagation et de réflexion du son, ainsi que des nœuds et des ventres fixes de vibration produits par l'interférence des ondes directes avec les ondes réfléchies, soit dans les tuyaux sonores, soit dans un espace indéfini.

Mais cette exposition analytique est impossible dans bien des cas, notamment dans la plupart des cours publics, où il est important de fixer dans l'esprit des auditeurs le mécanisme des vibrations sonores et de leur propagation. Plusieurs physiciens se sont préoccupés de cette question. Avant de rendre compte de mes essais sur ce sujet, je vais exposer rapidement les dispositions expérimentales qui ont été mises en pratique.

La loi du mouvement vibratoire des ondes sonores est exprimée analytiquement par les équations :

$$e = a \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

$$v = b \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

e représente l'écart d'une particule vibrante, compté à partir de sa position d'équilibre, au bout du temps t.

T est le temps d'une vibration ; a l'écart maximum ; v la vitesse de la particule au bout du temps t, et b la valeur maximum de la vitesse correspondant à $t = \frac{T}{2}$.

La propagation du son est exprimée par des formules analogues, dans lesquelles on introduit la distance d de la particule au centre de vibration, et la vitesse V de propagation du son :

$$e = a \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{d}{V}\right),$$

$$v = b \sin \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{d}{V}\right).$$

Les courbes que représentent ces équations appartiennent à la famille des trochoïdes, et c'est leur tracé gra-

phique qui sert habituellement à représenter le mouvement vibratoire des ondes sonores.

M. Wheatstone a imaginé de tracer ces trochoïdes sur une feuille de papier enroulée autour d'un cylindre. Ces courbes, tracées en blanc sur un fond noir, se succèdent d'une manière différente, selon le phénomène qu'il s'agit de représenter. Si l'on fait tourner ce cylindre autour de son axe, après l'avoir disposé dans une caisse munie d'une fente longitudinale parallèle à l'axe du cylindre, l'observateur, placé devant l'appareil, voit des lignes blanches osciller dans la fente en obéissant aux lois mathématiques du mouvement des tranches vibrantes.

Cet appareil atteint le but que s'était proposé son auteur ; mais le tracé et la disposition des trochoïdes ne sont pas très-faciles, et l'appareil est assez lourd et assez incommode, si l'on veut donner au cylindre des dimensions suffisantes pour que l'effet obtenu puisse être vu par un auditoire un peu nombreux.

M. Muller a utilisé, dans le même but, le mécanisme bien connu du phénakisticope. Mais cette application a l'inconvénient de ne pouvoir donner que des effets visibles par un seul observateur. Elle ne peut donc pas être utilisée dans les cours publics.

MM. Wolf et Diacon ont projeté la représentation théorique de quelques phénomènes de l'acoustique, au moyen des dispositions suivantes (1) :

Ils se servaient de lames de verre enfumées, sur lesquelles étaient tracées des trochoïdes superposées dans un ordre convenable. En faisant mouvoir horizontalement ces lames devant une fente verticale vivement éclairée, ils projetaient, au moyen d'une lentille, l'image amplifiée des lignes lumineuses animées du mouvement vibratoire qu'ils voulaient représenter.

---

(1) *Mémoires de l'Académie de Montpellier*, t. VI.

lus ou moins compliqués, ont été heatstone, Eisenlohr et Schultze, ouvements des molécules de l'éther ouvements vibratoires.

connaît les belles expériences de mposition rectangulaire des mouve- ux diapasons, ainsi que l'appareil our projeter mécaniquement la com- le deux mouvements vibratoires.

j'emploie pour arriver d'une ma- projeter les mouvements vibratoires sonores, est basée sur le principe

laque AO (*fig.* 1, *Pl. I*), qui peut rece- de rotation autour d'un axe horizontal tre, perpendiculairement à son plan. une petite distance du centre, traçons MN sur la surface préalablement enfu- manière à obtenir un trait transparent. rner ce disque devant une fente verticale rée, une lentille placée devant le disque écran une ligne lumineuse sensiblement sera la projection de l'intersection de la N avec la fente. Cette image sera animée t vertical d'oscillation pendant la rotation ais démontrer que, si la distance des cen- ffisamment petite par rapport au rayon PD, vement obtenu sera précisément la même que anche sonore.

joignons PD, et du point P menons EP per- re sur AO. Soit l'angle POD $= \alpha$; δ la distance OP, et R le rayon PD.

$$= OE + ED = \delta \cos\alpha + R \cos PDE.$$

$$R \sin PED = \delta \sin\alpha;$$

d'où

$$\sin \mathrm{PDE} = \frac{\delta}{\mathrm{R}} \sin \alpha,$$

et

$$\cos \mathrm{PDE} = \sqrt{1 - \frac{\delta^2}{\mathrm{R}^2} \sin^2 \alpha},$$

$$\mathrm{OD} = \delta \cos \alpha + \mathrm{R} \sqrt{1 - \frac{\delta^2}{\mathrm{R}^2} \sin^2 \alpha}.$$

Mais, si δ est suffisamment petit par rapport à R, $\frac{\delta^2}{\mathrm{R}^2} \sin^2 \alpha$ sera négligeable, et nous aurons

$$\mathrm{OD} = \mathrm{R} + \delta \cos \alpha.$$

Soit T le temps d'une rotation du disque que nous supposerons animé d'un mouvement uniforme, et t le temps qu'il met à se déplacer d'un angle α; nous aurons

$$\alpha = 2\pi \frac{t}{\mathrm{T}},$$

et la formule devient

(1) $$\mathrm{OD} = \mathrm{R} + \delta \cos 2\pi \frac{t}{\mathrm{T}}.$$

En différentiant par rapport à t, nous aurons

$$v = \delta \frac{2\pi}{\mathrm{T}} \sin 2\pi \frac{t}{\mathrm{T}};$$

et en posant $\delta \frac{2\pi}{\mathrm{T}} = \beta$,

(2) $$v = \beta \sin 2\pi \frac{t}{\mathrm{T}},$$

formules dans lesquelles δ représente la demi-amplitude de la vibration.

Pour représenter les divers phénomènes de la propagation des mouvements vibratoires, je trace sur le disque de glace enfumé les diverses circonférences excentriques qui, par la différence des phases de leurs vibrations, doivent

produire le mouvement que je me propose de projeter. Je fixe ensuite le noir de fumée, en versant sur la surface noircie un vernis transparent.

Le moyen suivant est préférable : je trace l'épure à l'encre de Chine sur un papier transparent; je l'applique sur le disque de glace préalablement recouvert de collodion sec au tannin, en ayant soin de bien faire coïncider le centre de l'épure avec celui du disque. Après une courte exposition à la lumière sous une presse à positifs, je développe l'image comme un négatif ordinaire, et je recouvre le côté collodionné d'un disque de verre mince collé sur les bords avec le disque de glace, et qui assure la conservation de l'image. Les courbes se détachent en blanc sur le fond noir produit par l'argent réduit.

Voici les constructions graphiques qui donnent la représentation mécanique des principaux phénomènes vibratoires. Les mesures que je donne sont rapportées à des disques de 36 centimètres de diamètre, et à une fente de 7 centimètres de hauteur sur 3 millimètres de largeur. On peut sans inconvénient se servir de disques plus petits; cependant il est bon de ne pas trop réduire leurs dimensions, car la partie de la circonférence excentrique interceptée par la fente ne serait plus une ligne horizontale; elle serait animée d'un mouvement d'inclinaison à droite et à gauche, qu'il est bon de rendre tout à fait insensible; on y arrive, soit en employant des disques de grande dimension, soit en diminuant convenablement la largeur de la fente.

1° *Propagation des ondes sonores dans un tuyau rectiligne indéfini.*

Soit AB (*fig.* 2) la circonférence du disque; MN l'ouverture circulaire que l'on a pratiquée à son centre pour le monter à l'aide d'un écrou sur l'axe de rotation. Le disque de glace, préalablement enfumé par une exposition

convenable à la flamme d'une lampe à essence de térébenthine, est fixé horizontalement sur une table; on place dans l'ouverture MN un disque de plomb dont la surface supérieure est sur le même plan que celle du disque. Du point O, centre du disque, on trace sur la surface du plomb une circonférence de 5 millimètres de rayon, que l'on partage en dix parties égales. De l'une quelconque de ces divisions, avec un rayon de 175 millimètres, traçons une première circonférence. Du point de division suivant, avec un rayon égal au précédent diminué de 5 millimètres, traçons une seconde circonférence, et continuons ainsi, en diminuant le rayon de 5 millimètres à chaque circonférence tracée successivement de chacun des points de division comme centre. La longueur de la fente étant de 7 centimètres, nous nous arrêterons à la quatorzième circonférence.

La *fig.* 2 représente, à une échelle de demi-grandeur, un secteur du disque ainsi construit.

Pour projeter sur un écran le phénomène de la propagation des ondes, fixons sur le tube de la lanterne que construit M. Duboscq, pour la projection des phénomènes de l'optique, un diaphragme muni d'une fente de 7 centimètres de hauteur sur 3 millimètres de largeur. Éclairons vivement cette fente par un faisceau de lumière parallèle.

Le disque sera placé verticalement devant la lanterne, de manière que l'axe de rotation se trouve sur la verticale qui passe par l'axe de la fente. Au moyen d'une lentille convergente de 10 centimètres de diamètre sur 25 à peu près de foyer, on projette sur un écran les lignes lumineuses interceptées par la fente.

La *fig.* 2 représente, en place, le tube TT′ de la lanterne et la fente FF′. — La *fig.* 3 représente la disposition de l'appareil prêt à fonctionner, tel que M. Kœnig l'a construit sur mes indications.

En faisant tourner le disque au moyen d'une manivelle, on voit les ondes condensées, suivies des ondes dilatées, se

propager verticalement, dans un sens qui varie avec la direction de la rotation. Il est facile de voir que toutes les tranches parallèles sont animées d'oscillations de même amplitude, mais qu'il existe entre deux tranches consécutives une différence de phase constante, due aux positions équidistantes sur la petite circonférence O, des centres des diverses circonférences excentriques. Cette différence constante de phase donne naissance au transport uniforme des condensations et des dilatations.

2° *Premier harmonique des tuyaux sonores.*

Du centre du disque, décrivons une demi-circonférence sur un diamètre AB, de 1 centimètre de longueur. Projetons sur ce diamètre les points de division de la demi-circonférence divisée en 10 parties égales (*fig.* 6).

Du point A comme centre, avec un rayon de 175 millimètres, décrivons une circonférence. De chacun des points de division du diamètre comme centre, avec des rayons égaux au précédent, successivement diminué de 5 millimètres, décrivons des circonférences.

L'intersection de ces diverses circonférences par la fente donnera des tranches parallèles animées de mouvements vibratoires de même direction pour toutes les tranches appartenant aux circonférences dont le centre est au-dessus du point C, et de direction inverse pour les autres. L'amplitude de la vibration, maximum aux deux extrémités où elle a des valeurs égales et de signe contraire, décroît, suivant une loi très-aimple, à mesure qu'on s'approche du centre, jusqu'à la tranche centrale où elle est nulle.

La rotation du disque devant la fente projettera le mécanisme de la vibration des tuyaux ouverts donnant le son fondamental. Au milieu, l'on verra un nœud, siége de condensations et de dilatations successives. Aux deux extrémités se trouveront deux ventres; là, au contraire, les

tranches seront animées d'un mouvement vibratoire intense sans changement de densité.

Si l'on couvre la moitié de la fente au moyen d'un écran qui affleure la tranche immobile du centre, l'on verra les phénomènes des tuyaux fermés donnant aussi le son fondamental.

3° *Second harmonique des tuyaux sonores.*

On opérera, comme nous venons de le dire, en traçant, suivant les mêmes règles, des circonférences dont les rayons vont en diminuant de 5 en 5 millimètres.

On commencera, comme nous l'avons dit, par le point A (*fig.* 6) qui correspond à la division zéro, avec un rayon de 175 millimètres. La seconde circonférence sera tracée de la division 2 du diamètre, avec un rayon de 170 millimètres, et ainsi de suite, en franchissant les divisions de rang impair, et diminuant le rayon de 5 en 5 millimètres. La sixième circonférence sera donc tracée du point B comme centre. On continuera de la même manière, en remontant de B en A, et franchissant toujours les divisions impaires, jusqu'à ce que l'on soit revenu au point A, centre de la onzième circonférence.

La projection que l'on obtiendra pendant la rotation du disque comprendra trois ventres, l'un au centre, les deux autres aux deux extrémités. On observera deux nœuds intermédiaires dans lesquels se produisent deux mouvements égaux et contraires, la condensation de l'un correspondant à la dilatation de l'autre, et réciproquement.

On obtiendra le second harmonique des tuyaux fermés en supprimant, à l'aide d'un écran placé sur la fente, le quart supérieur ou inférieur de la projection précédente. L'écran devra donc affleurer exactement au premier ou au second nœud.

4° *Réflexion d'un mouvement vibratoire continu.*

Partageons en dix parties égales, comme précédemment,

la demi-circonférence décrite sur le diamètre AB égal à 1 centimètre (*fig.* 6). Menons le rayon horizontal DC, et du point C comme centre, avec un rayon de 175 millimètres, décrivons sur le disque une circonférence dont la partie interceptée par la fente sera immobile pendant la rotation, et représentera le plan supérieur de réflexion.

Du point A, avec un rayon de 170 millimètres, décrivons, dans la moitié inférieure du disque, une demi-circonférence limitée par le prolongement du rayon DC; du point B, avec le même rayon, décrivons la demi-circonférence symétrique dans la moitié supérieure du disque. Ces deux demi-circonférences se raccorderont sur deux points du rayon DC prolongé.

Décrivons de la même manière deux demi-circonférences symétriques du point de division immédiatement suivant, 1, et de son symétrique 9, avec un rayon égal au précédent, diminué de 5 millimètres, et continuons ainsi pour tous les autres points de division, en ayant toujours soin de tracer chaque demi-circonférence dans le demi-cercle opposé à celui qui contient son centre. Quand nous serons arrivé au point D, les deux demi-circonférences se réduisent à une seule ayant son centre sur ce point. Continuons, en menant du point 6 la demi-circonférence supérieure, et de son symétrique 4 la demi-circonférence inférieure, jusqu'à ce que nous soyons revenu aux points B et A. Enfin, du point C, avec le rayon précédent diminué de 5 millimètres, traçons une dernière circouférence; sa partie interceptée par la fente représentera le plan inférieur de réflexion.

Cette construction consiste donc à tracer sur une moitié du disque les demi-circonférences de la propagation des ondes (1re construction), le nombre des divisions étant de vingt au lieu de dix, et à les reproduire symétriquement sur la deuxième moitié du disque.

Si nous faisons tourner ce disque devant la fente, nous

verrons, entre deux plans immobiles de réflexion, onze tranches dont les vibrations produiront des ondes condensées et dilatées qui se réfléchiront alternativement sur les deux plans.

5° *Propagation d'une onde isolée.*

Dans cette construction et dans les suivantes, les circonférences excentriques ne peuvent plus être employées.

Du centre du disque, traçons une circonférence de 175 millimètres de rayon. Du même point, avec des rayons égaux au précédent, successivement diminué de 5 millimètres chaque fois, décrivons onze circonférences concentriques. Imaginons cinq diamètres partageant la surface du disque en dix secteurs égaux. Remplaçons l'arc de la première circonférence intercepté par les secteurs 1, 2, 3, par une courbe qui s'écarte graduellement de cette circonférence à une distance maximum de 3 millimètres, et dont les deux extrémités se raccordent avec la circonférence. Opérons de même sur la seconde circonférence, en remplaçant par une courbe semblable à la précédente l'arc intercepté par les secteurs 2, 3, 4, et ainsi de suite, en avançant d'un secteur à chaque circonférence.

La *fig.* 4 représente, à une échelle arbitraire, la disposition de ces courbes sur les six premières circonférences.

Lorsque le disque tourne devant la fente, l'on projette sur l'écran des tranches lumineuses parallèles et équidistantes. Chacune d'elles s'avance successivement pour communiquer son mouvement à la suivante, puis revient, après une oscillation, à sa position primitive. Le mouvement se propage ainsi dans toute la longueur de la bande qui représente la projection de la fente. Chaque condensation est suivie d'une dilatation ; la direction de la propagation varie avec le sens de la rotation du disque.

Les courbes dont nous venons de parler peuvent être tracées arbitrairement, pourvu qu'on ait soin de les bien

raccorder avec la circonférence. Cependant on pourrait les tracer d'une manière précise ; en effet, l'équation générale de cette courbe est, en coordonnées polaires,

$$\rho = R + a \sin \pi \frac{\alpha}{\theta}.$$

θ représente l'arc du secteur qui intercepte la courbe. Dans le cas qui nous occupe, $\theta = 360 \frac{3}{10} = 108°$. R représente le rayon de la circonférence avec laquelle se raccorde la courbe, et a l'excursion maximum de la tranche vibrante, comptée à partir de sa position d'équilibre, c'est-à-dire 3 millimètres, comme nous l'avons déjà dit. L'équation donnera les valeurs de $\rho - R = a \sin \pi \frac{\alpha}{\theta}$, c'est-à-dire des ordonnées de la courbe comptées à partir de la circonférence considérée comme axe curviligne, suivant le prolongement des rayons. On aura ainsi les valeurs de $\rho - R$ en fonction de l'angle α considéré à partir d'un point de division quelconque.

Pour plus de simplicité, et c'est le cas de la *fig.* 4, on peut n'employer que la partie de la courbe correspondant à des valeurs positives de $\rho - R$, c'est-à-dire de α comprises entre $\alpha = 0$ et $\alpha = \theta$.

On pourrait, pour plus de précision, se servir de la courbe complète, ou du moins de la partie qui correspond aux valeurs de $\rho - R$ prises depuis $\alpha = 0$ jusqu'à $\alpha = 2\theta$; on aurait ainsi, sur chaque circonférence, une onde condensée et dilatée. Dans ce cas, l'excursion a devrait être tout au plus égale à $2^{mm},5$, pour que deux courbes consécutives ne se coupent pas.

Les courbes tracées sur toutes les circonférences sont semblables entre elles. On pourrait les tracer mécaniquement avec un compas à verge dont l'une des pointes se mouvrait sur une courbe tracée en dehors du disque, l'axe de la verge étant assujetti à passer constamment par le cen-

tre du disque ; la pointe fixée sur le curseur mobile le long de la verge tracerait des courbes semblables sur les diverses circonférences concentriques.

Cette projection, ainsi que la première, représente la propagation théorique des ondes sonores ; elles font voir qu'elle se produit au moyen de vibrations longitudinales, le sens de la propagation étant le même que celui des vibrations ; elles montrent ainsi la propagation d'un mouvement continu, sans transport de matière.

6° *Vibrations de l'éther.*

On sait que les vibrations de l'éther sont produites par un mécanisme tout différent. Il était intéressant de projeter ce mode de vibration, afin de montrer aux yeux la différence des deux modes de propagation du mouvement.

Prenons un disque enfumé, près de la circonférence duquel nous tracerons la courbe sinueuse dont nous venons de parler, et qui est une sinussoïde rapportée à un axe qui est circulaire au lieu d'être rectiligne. Afin de pouvoir projeter une vibration entière, il est nécessaire de donner à θ des valeurs très-petites ; le disque dont je me sers a 36 centimètres de diamètre et contient 20 vibrations entières ; la valeur de 2θ est donc de 18 degrés.

Après avoir disposé notre disque devant le tube de la lanterne, recouvrons la partie qui doit être projetée d'un écran formé par une feuille de métal noircie, sur laquelle on à découpé neuf fentes de 1 millimètre de largeur, et dont la longueur, qui est de 24 millimètres dans mon appareil, doit être plus grande que l'amplitude $2a$ de la vibration (1).

Si l'on imprime au disque un mouvement très-lent de rotation, l'on verra [illegible] écran des points [illegible]

(1) Dans l'équation [illegible] $\frac{x}{\theta}$, les valeurs [illegible] de $\rho - R$ [illegible] $x = \frac{\theta}{2}$ et [illegible]

s
ni-
on-
on.
mpo-
trêmes
s vibra-
mais de
phase est

st de 1 cen-
moyen d'une
que, un mou-
tude. Si l'ex-
e de vibration
que celle de la
e. l'interférence

un mouvement vi-
e moyenne, qui
supérieure avant
réduite au repos
égaux et de sens

ne manière plus con-
ni de deux fentes ver-

ticales parallèles, de même dimension que celle qui nous a déjà servi, et distantes de 15 millimètres.

La lentille projetante CD est placée au delà du foyer principal de la lentille éclairante ; elle est coupée en deux suivant un diamètre vertical. La moitié droite D est fixe, et projette sur l'écran M'L' l'image L' des lignes de la fente de gauche, non modifiées par l'interférence. La moitié gauche C porte un tenon qui s'engage dans une encoche taillée à l'extrémité de la bielle fixée sur le collier de l'excentrique, et projette en M' sur l'écran l'image des lignes de la fente de droite, modifiées par l'interférence. On a donc, sur le même écran, le mouvement primitif non modifié, à côté de ce même mouvement modifié par interférence. Si l'on dévie légèrement l'axe de l'appareil vers la gauche, les rayons partant des deux fentes tomberont sur la demi-lentille immobile D; l'interférence cessera, et les mouvements des deux projections seront parallèles ; en ramenant l'axe de l'appareil dans sa direction primitive, l'interférence se produit instantanément.

La *fig.* 9 représente l'appareil disposé pour cette expérience, tel que M. Kœnig l'a construit sur mes indications. Pour plus de commodité, le diaphragme à fentes et la lentille éclairante ont été placés en arrière du disque tournant, comme dans l'appareil de la *fig.* 3.

La facilité avec laquelle ce changement se produit rend cette expérience très-frappante et très-concluante.

Pour cette dernière expérience, la lumière électrique et surtout la lumière solaire sont préférables à la lumière Drummond, parce que, dans ce cas seulement, il est nécessaire, pour la netteté des deux projections, que les rayons concentrés par la lentille éclairante forment autant que possible leur foyer en un point mathématique. Pour les autres projections, la lumière Drummond donne une netteté suffisante.

Si l'on cale l'excentrique dans une position différente de

celle que nous avons indiquée, on obtiendra l'interférence avec une différence de phase quelconque.

Ces projections serviront à la démonstration des nœuds et des ventres fixes de vibration produits par l'interférence des ondes directes avec les ondes réfléchies, soit dans les tuyaux sonores, soit dans un espace indéfini ; elles serviront aussi à expliquer la théorie des battements.

L'appareil dont j'ai donné les dimensions dans cet exposé permet de projeter des bandes de 2 à 5 mètres de longueur, sur lesquels se produisent tous les phénomènes dont nous venons de parler ; il offre l'avantage de pouvoir être construit très-facilement, et de représenter d'une manière nette, aux yeux d'un nombreux auditoire, des phénomènes dont on n'a, en général, qu'une idée assez confuse.

En faisant usage de deux disques parallèles, placés à une très-faible distance l'un de l'autre, on peut reproduire toutes les figures résultant de la composition rectangulaire de deux mouvements vibratoires, que M. Lissajous a obtenues à l'aide de ses diapasons.

Il suffit de tracer sur les deux disques, préalablement enfumés, trois circonférences disposées comme je l'ai déjà indiqué pour l'interférence de deux mouvements vibratoires. Les axes parallèles des deux disques seront placés de manière que les circonférences qu'ils portent se coupent à angle droit.

Si, au moyen d'une corde sans fin et d'un système de deux poulies coniques, on imprime aux deux disques des vitesses qui soient entre elles dans un rapport déterminé, on projettera sur un écran quatre systèmes de vibrations composantes, et quatre courbes qui représenteront les vibrations résultantes dans quatre azimuts rectangulaires correspondant à des différences de phases variant de 90 en 90 degrés.

En faisant varier les positions relatives des lignes des centres des circonférences excentriques tracées sur les deux

disques, on obtiendra à volonté les figures correspondan
à des différences de phase quelconques.

Explication de la Planche I.

Fig. 1. Démonstration de la loi du mouvement vibratoire.

Fig. 2. Secteur du disque sur lequel sont tracées les circonférences excentriques dont là projection donne la propagation des ondes. La pet circonférence O divisée en dix parties égales est le lieu des centres de ce ciconférences.

Cette figure est dessinée à l'échelle de 5 millimètres pour 1 centimètre.

AB, circonférence du disque; TT', tube de la lanterne; FF', fente.

Fig. 3. Disposition de l'appareil à projeter.

B, disque sur lequel sont tracées les courbes; C, écran muni d'une fente.

Fig. 4. Segment du disque sur lequel sont tracées, à une échelle arbitraire, les courbes dont la projection représente la propagation d'une ond isolée.

Fig. 5. Segment portant la courbe qui sert à projeter les vibrations d l'ether. Échelle de 5 millimètres pour un centimètre.

EE', écran; $f, f, f\ldots$, fentes.

Fig. 6. Amplification de la circonférence de 1 centimètre de diamèt avec ses divisions pour la construction des deux premiers harmoniques des tuyaux sonores et de la réflexion des ondes.

Fig. 7. Segment sur lequel sont tracées les courbes pour la réflexion d'une onde isolée.

Fig. 8. Théorie de l'appareil pour la projection des interférences.

L, M, rayons parallèles à leur sortie de la lanterne; AB, lentille éclairante; EE', écran muni de deux fentes; D'D', disque tournant; C, D, les deux demi-lentilles projetantes; M', L', images des lignes vibrantes projetées sur l'écran.

Fig. 9. Disposition de l'appareil pour la projection des interférences. Afin de rendre visible l'excentrique et les demi-lentilles, on a remplacé le disque noirci par un disque transparent.

L, lentille éclairante; D, disque tournant; E, excentrique; *a*, demi-lentille fixe; *b*, écran muni de deux fentes.

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION ET LA NATURE DES EAUX POTABLES ET MINÉRALES DU MEXIQUE : ORIZABA, QUÉRÉTARO, MONTEREY, ETC.;

PAR M. E.-G. LAMBERT,
Pharmacien-major de deuxième classe, Membre correspondant
de la Commission scientifique du Mexique.

EAUX D'ORIZABA.

L'analyse complète des eaux potables exige des opérations longues et délicates, et des appareils difficiles à transporter et que l'on ne peut se procurer dans les différentes localités que j'ai été appelé à habiter au Mexique.

Déterminer les principes les plus importants, s'assurer que les eaux ne contiennent pas d'éléments nuisibles et qu'elles renferment au contraire ceux qui les rendent d'une digestion facile et d'un emploi avantageux pour les usages domestiques, tel est le rôle auquel j'ai dû me borner le plus souvent.

L'hydrotimétrie, qui donne des résultats si précis et si prompts, ne m'a été que d'un faible secours, attendu la très-minime proportion de sels calcaires que contiennent en général les eaux de ce pays, où les sels de soude et de potasse dominent presque partout.

Le sol est quelquefois tellement imprégné de carbonate de soude, qu'il vient s'effleurir à la surface, et présente au voyageur l'aspect d'immenses plaines couvertes de givre ou de neige.

La première région où un séjour un peu prolongé m'ait permis de faire une étude un peu approfondie des eaux, est la magnifique vallée d'Orizaba.

Orizaba, capitale du département de ce nom, est bâtie sur un des plateaux qui forment comme une série d'échelons depuis Vera-Cruz jusqu'à Mexico.

Ce plateau, qui s'étend des Fortines aux Cumbres, est compris dans la zone qui porte le nom de terres tempérées.

Son altitude est de 1,450 vares ; 1,300 vares de moins que la plaine de l'autre côté des Cordillères et 400 de plus que les terres qui s'étendent à l'est et au sud-est. C'est une véritable vallée formée par les rameaux de la Sierra-Madre.

Elle est parcourue par un grand nombre de cours d'eau qui prennent tous naissance au pied des montagnes environnantes.

Le plus important est le Rio-Blanco, qui coule de l'ouest à l'est, et qui a pour affluents la rivière d'Orizaba, celle d'Escamela et les ruisseaux Caliente et de los Aguacates.

Plusieurs sources, un grand nombre de puits, et surtout des pluies fréquentes font de la vallée d'Orizaba une des plus fertiles du Mexique. La température moyenne est de 21 degrés environ. Rarement le thermomètre descend au-dessous de zéro.

La température des eaux potables, qui est presque constante (16 à 18 degrés), même pendant les plus fortes chaleurs, les rend d'un usage agréable et sain tout à la fois.

Rio-Blanco.

Le Rio-Blanco prend sa source dans les Cumbres d'Aculcingo. Il passe à Ingénio, village situé à une lieue d'Orizaba, et, courant de l'ouest à l'est, passe à une demi-lieue au sud de la ville ; son lit est très-profond, les rives en sont escarpées et formées d'énormes blocs de travertin. Avant son entrée à Orizaba, il reçoit plusieurs petits cours d'eau. A Cocolapam, établissement industriel où l'on avait établi un dépôt de convalescents, il reçoit un ruisseau formé par les sources de la laguna d'Ingénio, et un peu plus bas, à la garita de Ialapila, s'y jette la rivière d'Orizaba. Il a encore pour affluents, vers les confins du village

de Soquitlan, les ruisseaux Caliente et de los Aguacates, ainsi que la rivière d'Escamela.

Ce Rio est le principal cours d'eau du pays. Il conserve son nom jusqu'à la mer, où il a son embouchure à Alvarado. Ce nom de Blanco lui vient probablement de la couleur de ses eaux, qui sont toujours rendues louches et comme laiteuses par la présence de matières argileuses excessivement ténues, qui ne se déposent qu'imparfaitement, même après un repos prolongé.

Jusqu'au-dessous d'Orizaba, son cours est très-rapide et forme, dans divers endroits, de véritables cascades, mais à mesure qu'il s'avance vers la mer, grossi par une foule d'affluents, il devient presque navigable.

L'eau soumise à l'analyse a été puisée à la hauteur de la garita de Puebla, au-dessus de l'embouchure du Rio de la Laguna et de la rivière d'Orizaba. Elle est louche et un repos de plusieurs jours ne la clarifie pas complétement. Son degré hydrotimétrique est de 19 degrés. Alcaline, elle ramène au bleu le papier de tournesol.

L'eau de chaux y fait naître un précipité sensible, l'oxalate d'ammoniaque un précipité abondant, et elle se trouble par l'ébullition.

Elle contient par litre :

	gr
Silice	0,044
Oxyde de fer, alumine	0,013
Acide sulfurique	0,003
Chlore	traces
Chaux	0,103
Magnésie	0,011
Soude	quant. indét.
Acide carbonique	quant. indét.

L'absence presque complète d'acides autres que l'acide carbonique nous autorise à émettre l'opinion que la chaux et la magnésie se trouvent à l'état de bicarbonates.

On aurait alors :

Bicarbonate de chaux...........	$0^{gr},260$
Bicarbonate de magnésie.........	0,022

Ce qui explique pourquoi cette eau est légèrement incrustante ; mais le dépôt formé actuellement ne présente que peu de cohésion, à cause de la grande quantité de limon qui se dépose en même temps à la surface des corps plongés dans ces eaux. Il est certain qu'à une époque plus ou moins reculée, elles possédaient cette propriété incrustante à un degré infiniment plus grand, puisqu'elles ont pu former des couches calcaires assez puissantes pour être exploitées comme pierres à bâtir, comme on peut le voir à Cocolapam.

Les eaux du Rio-Blanco ne sont employées, à Orizaba, que comme agent moteur dans les établissements industriels de Cocolapam et de Ialapilla. Leur usage comme boisson serait cependant, je crois, avantageux, précisément à cause de la petite quantité de bicarbonates calcaires qu'elles contiennent et qui doit les rendre plus digestives. Il faudrait alors les filtrer ou bien les laisser se clarifier dans un réservoir bien aéré.

Ruisseau d'Ingénio.

A Ingénio même, à droite de la route de Puebla, on aperçoit, au pied de la montagne, une belle source qui forme un petit lac, ou laguna, dont les eaux sont d'une limpidité parfaite, d'une saveur fraîche et agréable, et d'une température de 16 degrés centigrades.

Leur degré hydrotimétrique assez élevé (45 degrés) explique la mauvaise réputation dont elles jouissent dans le pays. En effet le savon s'y dissout mal, les légumes y durcissent, et elle se trouble beaucoup par l'ébullition.

Un litre de cette eau, puisé dans la source même, contient 243 centimètres cubes de gaz acide carbonique à zéro et 76 centimètres de pression, en poids, $0^{gr},480$.

Le résidu, desséché à + 120 degrés, pèse $0^{gr},575$. Il est blanc et brunit très-légèrement par la calcination, ce qui n'indique que des traces de matières organiques.

L'analyse donne en outre :

	gr
Silice	0,060
Oxyde de fer	0,003
Chaux......................	0,200
Magnésie........	0,040
Acide sulfurique..............	0,017
Chlore....................	traces sensibles.
Soude....................	quant. indét.

On peut, en combinant les bases avec les acides, donner à cette eau la composition hypothétique suivante :

	lit cc
Acide carbonique libre	0,038
	gr
Silice........................	0,060
Bicarbonate de chaux	0,514
» de magnésie	0,128
» de fer	0,005
Sulfate de soude.........	0,030
Chlorure de sodium..........	traces sensibles.
Matières organiques.............	traces.

Rivière d'Orizaba.

Les eaux de la rivière d'Orizaba proviennent en grande partie de la fonte des neiges du pic du même nom ; aussi sont-elles peu chargées de sels. Leur degré hydrotimétrique n'a varié que de 8 degrés à 9°,5, dans un grand nombre d'expériences faites à diverses époques de l'année, avant et pendant la saison des pluies. Cette rivière traverse la ville, du nord-ouest au sud-est, et va se jeter dans le Rio-Blanco à la garita de Ialapilla. C'est elle qui alimente toutes les fontaines de la ville. La prise d'eau a été établie au pied du Cerro-Borrégo, au-dessus de San-Antonio, où elle arrive par le moyen d'un petit aqueduc. Comme ce point

est assez élevé on a pu établir, dans l'intérieur de la ville, plusieurs jets d'eau.

Pendant l'hiver, c'est-à-dire à l'époque où les pluies sont rares, elle est d'une limpidité parfaite ; son long trajet avant d'arriver à la ville lui permet de se charger d'air atmosphérique et d'acide carbonique. L'azotate d'argent et le chlorure de baryum n'y produisent qu'un louche à peine apparent, et même en opérant sur de grandes quantités, je n'ai pu obtenir de précipités pondérables.

Dix litres d'eau, évaporés dans une capsule de porcelaine, donnent un résidu qui, desséché à + 120 degrés, ne pèse que $1^{gr},200$ et ne se colore que très-légèrement par la calcination.

On trouve en outre pour un litre d'eau :

	gr
Silice	0,061
Oxyde de fer	0,003
Chaux	0,023
Magnésie	0,0035
Chlore	traces
Acide sulfurique	traces
Soude	quant. indét.
Acide carbonique	quant. indét.

On voit que la proportion des sels est très-minime dans l'eau de la rivière d'Orizaba : la silice seule y figure pour plus de la moitié. En été sa température ne dépasse guère 19 à 20 degrés. Elle ne contient que des traces de matières organiques.

Aussi, pendant la saison sèche, offre-t-elle une précieuse ressource aux habitants. Malheureusement, pendant la saison des pluies, qui dure plus de la moitié de l'année à Orizaba, la rivière, recevant dans son parcours tous les torrents qui descendent des montagnes au pied desquelles elle serpente, roule des eaux bourbeuses plus ou moins chargées de détritus organiques, aussi perd-elle alors sa

bonne réputation, et l'on va jusqu'à attribuer à son usage les nombreuses maladies intestinales auxquelles sont sujets non-seulement les soldats, mais encore les habitants.

La proportion des matières tenues en suspension dans l'eau, déterminée dans beaucoup d'essais, après de grands orages, n'a jamais dépassé $0^{gr},3$ par litre. Ce limon, excessivement ténu, ne se dépose qu'avec une extrême lenteur.

Il est composé de :

	gr
Silice	0,80
Alumine ferrugineuse	0,05
Chaux	0,05
Acide carbonique	0,06
Matières organiques	quant. notable.

Comme je l'ai déjà dit, ce n'est qu'après les grands orages et les pluies torrentielles que l'on trouve une quantité aussi élevée de matières argileuses ; le plus souvent, l'eau n'est que légèrement louche, et alors son usage ne présente aucun inconvénient. Du reste, dans toute saison, on peut lui rendre sa limpidité et ses excellentes qualités en la faisant passer à travers ces pierres poreuses qui se trouvent dans presque toutes les maisons mexicaines.

Ruisseaux Callente et de los Aguacates.

Ces deux ruisseaux traversent la ville du nord au sud. Ils prennent naissance au pied du Cerro-d'Escamela, serpentent à peu de distance l'un de l'autre dans les quartiers reculés et vont se perdre dans le Rio-Blanco à la hauteur du village Soquitlam.

Le premier doit son nom à la haute température de ses eaux, que j'ai trouvée à plusieurs reprises de 22°,5 ; celle de l'air ambiant n'étant que de 19 degrés. Bien que le second porte un autre nom, il possède le même degré de chaleur. Leur degré hydrotimétrique varie entre 4 et 5 degrés. Les réactifs n'indiquent que des traces de chlorures, d'acide sulfurique et de chaux.

Cependant ces eaux ne sont pas employées comme boisson; sans doute à cause de leur température, et puis d'une assez grande quantité de matières organiques. Celles-ci sont dues en partie aux terrains marécageux que ces ruisseaux traversent, et surtout à l'emploi que l'on fait de ces eaux pour le blanchissage du linge et le tannage des cuirs.

Rivière d'Escamela.

Elle prend sa source au pied du cerro du même nom, traverse, sous un pont, la route de Cordova, et va se jeter dans le Rio-Blanco un peu au-dessous de Soquitlam. Cette eau jouit à juste titre d'une grande réputation : d'une limpidité parfaite qui n'est jamais troublée, d'une température constante de 15°,5, elle présente tous les caractères d'une excellente eau potable. Elle ne marque que 10 degrés à l'hydrotimètre, se trouble légèrement par l'azotate d'argent, le chlorure de baryum, et l'oxalate d'ammoniaque.

Malheureusement elle coule trop loin de la ville et à un niveau trop bas pour qu'on puisse, sans de grands travaux, la faire servir à l'alimentation des fontaines publiques.

Source du Moulin.

Au-dessous du pont dit du Moulin, pont construit sur la rivière d'Orizaba, près du couvent de San-José, où est établi l'hôpital français, presque au niveau des eaux de la rivière, se trouve une source qui sort très-abondante du pied de l'escarpement formé par la rivière, très-encaissée en cet endroit. Cette source n'est nullement aménagée; un trou irrégulier de quelques pieds de diamètre, voilà le réservoir où l'on vient de tous les quartiers de la ville puiser cette eau, qui passe pour la meilleure d'Orizaba ; le trop-plein s'écoule directement dans la rivière.

D'une grande limpidité, l'eau de la source du Moulin ne ırque que 7 degrés à l'hydrotimètre ; sa température est

de 20°,5, celle de la rivière étant de 18 degrés et celle de l'atmosphère de 24 degrés. Elle ne contient que des traces insignifiantes de matières organiques; elle précipite légèrement par l'oxalate d'ammoniaque, et se trouble seulement par l'azotate d'argent et le chlorure de baryum. Sa composition me paraît presque identique avec celle de la rivière d'Orizaba, dont elle dérive peut-être par infiltration.

Pendant la saison des pluies et des orages, alors que les cours d'eau roulent des eaux troubles, cette modeste source rend les plus grands services à la population, qui devrait se montrer plus reconnaissante à son égard en facilitant son accès, et en lui construisant un bassin digne de recevoir les richesses qu'elle tire incessamment de son sein.

Eaux de puits.

Il existe dans la ville un grand nombre de puits, dont la profondeur varie de 3 à 8 mètres environ. Le niveau baisse à mesure que l'on gagne les bas quartiers; mais la couche d'eau qui alimente tous ces puits paraît être la même partout; elle présente les mêmes réactions : point de sulfates, des traces de chlorure, et une faible quantité de chaux. J'ai déterminé le degré hydrotimétrique d'un certain nombre de puits :

Place du Marché	5°
Rue Dolorès	8
Cure de la Concordia	8,5
Place Carmen	8,5
Rue des Trois-Croix	8,5
Rue du Calvaire	10,5
Rue Saint-Jean-de-Dieu	11,5
Rue Saint-Gabriel	11,5
Rue de Vista-Hermosa	11,5
Rue de Ialapilla	13

On voit par ce tableau que la quantité de sels de chaux va en augmentant avec la profondeur des puits, et à mesure que l'on s'éloigne de la base des montagnes; c'est que l'eau

ayant un plus long trajet à parcourir, se charge de plus en plus de matières salines dans les couches qu'elle traverse.

EAUX DE QUÉRÉTARO.

Quérétaro, capitale de la province de ce nom, située à 54 lieues de Mexico, par 20° 30′ de latitude septentrionale et 276 degrés de longitude, avait jadis une importance bien plus grande qu'aujourd'hui, et renfermait une population presque double de celle qu'elle compte à présent. La ville est bâtie sur le penchant d'une colline qui, se relevant vers la partie orientale, s'abaisse insensiblement du côté de l'occident, et va se perdre dans une vallée bien cultivée. Elle est bornée, au sud, par la montagne Cimatario, dont le versant est très-aride, et, au nord, par les hauteurs du Patché, au pied desquelles s'étend le délicieux vallon de la Canada, remarquable par sa luxuriante végétation.

Du flanc des collines qui bordent cette petite vallée de la Canada s'écoulent une grande quantité de sources qui forment un ruisseau dont les eaux fécondantes serpentent à travers les cultures et les jardins. Une partie de ces sources viennent se rendre dans un réservoir d'où part un aqueduc de 2 lieues de long, qui amène l'eau à Quérétaro, sur la hauteur de Santa-Cruz ou de Sangrenal. Cet aqueduc, en partie souterrain, traverse, sur soixante-deux arcades (dont les plus élevées ont jusqu'à vingt-six vares), la petite vallée comprise entre la première colline de la Canada et celle de Santa-Cruz. Cette œuvre gigantesque fut exécutée, de 1726 à 1738, par les soins et presque aux frais du marquis de la Villa del Villar de la Aguila, qui, à ce titre, est considéré comme le bienfaiteur de Quérétaro. La cité reconnaissante lui a élevé plusieurs statues qui ornent des fontaines publiques.

Les eaux amenées par cet aqueduc sont assez abondantes pour alimenter plus de vingt fontaines publiques, dont plusieurs monumentales, et un grand nombre de cessions faites aux couvents et aux particuliers.

C'est dans les dépendances du couvent de la Santa-Cruz, où est installé l'hôpital militaire, que se trouvent les réservoirs d'où l'eau est ensuite distribuée dans la ville. L'eau que j'ai analysée a été recueillie dans l'acqueduc même, un peu avant son arrivée au réservoir.

D'une limpidité parfaite qui n'est jamais troublée, même pendant la saison des pluies, cette eau possède une saveur franche qui paraît cependant un peu fade à cause de la température élevée. J'ai trouvé celle-ci de 25°,3, celle de l'air étant seulement de 18°,7. Dans un grand nombre d'expériences, je n'ai pas remarqué de variation sensible.

Elle marque 6 degrés à l'hydrotimètre.

L'azotate d'argent, le chorure de baryum, l'oxalate d'ammoniaque n'y produisent que de très-légers précipités, je n'ai pu, faute d'instruments, doser la quantité d'air et d'acide carbonique libre tenus en dissolution dans cette eau ; mais les nombreuses bulles de gaz qui s'en échappent, lorsqu'on la fait chauffer, indiquent assez qu'elle en contient suffisamment. Du reste, on sait avec quelle rapidité l'eau privée d'air se charge des gaz de l'atmosphère lorsqu'elle est en contact avec eux.

La question des matières organiques étant celle qui me paraît la plus importante, je vais rapporter le procédé que j'ai employé pour les doser. Je crois que c'est le plus exact que l'on connaisse jusqu'à présent.

Une certaine quantité d'eau est évaporée dans une capsule, au bain-marie, en ayant soin de la couvrir d'un entonnoir en verre ; le résidu, desséché dans une étuve jusqu'à 120 degrés, est pesé. On élève ensuite la température pour calciner les matières organiques, mais dans cette opération les carbonates perdent en totalité ou en partie leur acide carbonique ; pour le leur restituer on humecte le résidu calciné avec une solution de carbonate d'ammoniaque, et, après une dessiccation complète à 120 degrés, on pèse de nouveau le résidu ; la différence entre les deux pesées fait connaître la proportion des matières organiques.

J'ai trouvé pour un litre $0^{gr},06$.

Nous sommes loin des $0^{gr},3$ d'une analyse faite par le Dr Marroquain. Cette quantité pourrait probablement être encore beaucoup diminuée par un nettoyage plus fréquent des conduits et des réservoirs où séjourne l'eau.

Les autres principes ont été dosés par les procédés ordinaires.

Par litre on a :

	gr
Silice	0,0640
Chlore	0,0043
Acide sulfurique	0,0085
Chaux	0,0128
Magnésie	0,0014
Potasse	0,0103
Soude	0,0576
Alumine	0,0112
Fer	traces.
Iode	traces.

Il faut ajouter en outre acide carbonique $0^{gr},0303$ nécessaire pour achever la saturation des bases.

On peut, en combinant ces éléments entre eux, représenter la composition de l'eau de Querétaro par la formule suivante :

	gr
Silice, alumine	0,0408
Silicate de chaux	0,0179
Silicate de soude	0,0392
Carbonate de potasse	0,0149
Carbonate de soude	0,0651
Carbonate de magnésie	0,0029
Sulfate de chaux	0,0144
Chlorure de sodium	0,0070
Fer	traces.
Iode	traces.
Matières organiques	0,0600
Total	0,2622

En présence d'un semblable résultat je puis conclure, comme ceux qui se sont occupés de cette question avant moi, mais avec plus de raison, que le marquis de Villar a, en effet, rendu à la cité de Quérétaro un immense service en lui amenant, par son magnifique aqueduc et en abondance, l'eau de la Canada, dont la qualité ne laisse rien à désirer.

ROUTE DE SAN-LUIS-POTOSI A MONTEREY.

Comme pharmacien de l'ambulance de la première division (colonne de Monterey), partie de San-Luis-Potosi à la fin de juillet 1864, j'ai pu, durant la route, recueillir quelques observations sur la nature des eaux que nous avons rencontrées aux différentes étapes. Dans ces conditions je ne pouvais guère que reconnaître les caractères physiques et quelques réactions principales.

Les renseignements pris avant le départ, auprès des habitants du pays, étaient de nature à faire naître quelque appréhension sur la qualité et même sur la quantité de ces eaux ; surtout dans la partie du pays comprise entre San-Juan-Vanégas et Satillo. En effet, en partant de Vanégas on entre dans une plaine aride, un véritable désert formé par une réunion de vastes plateaux séparés les uns des autres par des collines peu élevées et complétement dénudées. La terre, brûlée par un soleil de feu, produit à regret une espèce d'arbuste rabougri connu dans le pays sous le nom *gobernador*, et qui, en effet, règne en souverain sur cet immense désert ; il partage cependant son empire avec les yucca, dont les troncs noircis, bizarrement ramifiés et terminés par un panache de feuilles et de fleurs, ressemblent, de loin, à une armée de géants.

Point de sources, point de ruisseaux, seulement des mares plus ou moins grandes qui, remplies pendant la saison des pluies, se dessèchent ensuite peu à peu en même temps que l'eau se putréfie, et qui, trop souvent, arrivent

à être complétement à sec. On a déjà creusé dans le désert quelques grands puits (*norias*) qui, multipliés, sont appelés à rendre d'immenses services.

En effet, la couche d'eau qui, probablement, s'étend sous toute cette immense plaine, à une profondeur peu considérable, bien qu'un peu salée et passablement calcaire, est infiniment préférable aux eaux infectes et constamment troublées des mares.

Ces puits ou norias sont munis d'un tourniquet qui, mû par un cheval ou à bras d'hommes, donne le mouvement à une chaîne sans fin garnie de seaux en cuir qui puisent l'eau et la déversent dans un réservoir.

Je dois ajouter que MM. les médecins de l'ambulance et des corps de troupe n'ont pas remarqué que leur usage eût une influence fâcheuse sur la santé des hommes, ce qui doit tenir en grande partie à la bonne nourriture du soldat, auquel il était accordé une ration supplémentaire d'eau-de-vie, et aux précautions hygiéniques prises par l'autorité, plutôt qu'à l'innocuité complète de l'eau des mares, dont on ne peut faire impunément un usage prolongé.

Ces différentes eaux peuvent se diviser en plusieurs groupes.

1° *Les sources et les ruisseaux* sont caractérisés par leur limpidité, leur saveur fraîche et agréable, leur odeur nulle, l'absence presque complète de matières organiques, et une faible proportion de principes minéraux bien que suffisante pour leur donner toutes les qualités d'une bonne eau potable.

2° *Les puits et les norias*. Eaux dont la saveur est plus ou moins salée, et qui contiennent une assez grande quantité de chlorures et de sels de chaux pour les rendre peu propres au savonnage et à la cuisson des légumes.

3° *Les mares* qui, alimentées directement par les pluies, ne contiennent que des traces de sels minéraux en solution, mais en revanche beaucoup de matières organiques,

et de terre en suspension. Convenablement filtrées et désinfectées par du charbon, elles peuvent cependant fournir une boisson assez bonne. Dans le pays on se contente de laisser déposer l'eau dans une suite de vases en terre que l'on décante jusqu'à clarification à peu près complète.

4° Enfin *le barrage* de Bocas qui, établi entre deux mamelons, forme un lac artificiel très-profond et d'une grande étendue. Ce lac, muni d'un émissaire, va porter la fécondité dans les terres environnantes en même temps qu'il fournit aux habitants une boisson salubre qui ne leur fait jamais défaut. Ces barrages, multipliés, feraient la richesse du pays.

EAUX DE MONTEREY.

Le court séjour que j'ai fait dans cette ville ne m'a pas permis de faire une analyse complète de l'eau des puits et de celle de la belle source qui, placée au milieu de la ville, est assez abondante pour former un joli ruisseau. Cette source, qui sort d'une excavation naturelle de quelques mètres de profondeur, paraît avoir la même origine que l'eau des puits, dont le niveau est sensiblement le même. L'analyse confirme cette opinion. En effet, les réactions sont exactement les mêmes : la température, le degré hydrotimétrique, ainsi que la limpidité et la saveur.

Comme l'eau de Quérétaro a la réputation d'engendrer la folie, celle de Monterey passe, dans le vulgaire, pour produire des maux d'estomac et des coliques, que l'on attribue à la présence du cuivre dans l'eau. Voilà un grave reproche qui, heureusement, n'est pas plus fondé que celui adressé à l'excellente eau de Quérétaro. Pour m'en assurer, j'ai fait évaporer quatre litres d'eau dans une capsule de porcelaine après addition de quelques gouttes d'acide azotique : le résidu, calciné pour détruire les matières organiques, a été repris par l'eau distillée aiguisée d'acide azotique, et la liqueur évaporée de nouveau. Le résidu,

repris par l'eau distillée, n'a donné aucune coloration avec l'ammoniaque, ni avec le cyanure ferrosopotassique ; une aiguille de fer, plongée dans le liquide légèrement acidulé, n'a pas changé de couleur ; donc pas de traces de cuivre, et il faut chercher ailleurs la cause des maladies attribuées à l'usage des eaux de Monterey.

Les principes que j'ai dosés sont : la silice, le chlore, l'acide sulfurique, la chaux.

Le résidu, qui ne dépasse pas quelques décigrammes, ne brunit que très-légèrement par la calcination, ce qui indique une faible proportion de matières organiques.

Le degré hydrotimétrique est de 23 degrés.

La température de 24 degrés.

Par litre, cette eau contient :

Chaux	gr 0,103
Silice	0,030
Acide sulfurique	0,034
Chlore	traces sensibles.

En somme, Monterey est bien partagé sous le rapport des eaux potables.

Eau minérale sulfureuse de Monterey.

A une lieue environ de la ville, au pied d'une petite colline, on trouve plusieurs sources d'eau sulfureuse, dont la principale a été captée dans un bassin de quelques mètres carrés. Une cabane, construite tout à côté, et ornée d'un lit de camp et d'une table, constitue tout l'établissement thermal.

Le bassin, qui n'a que quatre à cinq pieds de profondeur, sert en même temps de piscine et de baignoire. L'eau arrive par le fond même, et le trop-plein s'écoule à l'extérieur par une ouverture pratiquée dans le mur ; de cette manière, l'eau se renouvelle sans cesse et conserve une limpidité parfaite. Il n'y a aucun dépôt de soufre, ni d'au-

res principes minéraux; seulement le fond et les bords du bassin sont tapissés d'une substance gélatineuse (glairine) qui accompagne presque toujours les eaux sulfureuses. Des bulles de gaz assez nombreuses se dégagent incessamment du sol et viennent crever à la surface de l'eau.

Ce gaz est composé, pour 100, de $97^{cc},5$ d'azote et $2^{cc},5$ d'acide carbonique.

Il n'y a pas de traces d'oxygène.

La température de la source est de 41 degrés centigrades, celle de l'air étant de 24 degrés.

La saveur et l'odeur sont légèrement sulfureuses.

L'essai sulfhydrométrique fait à la source ne donne que 2 degrés, ce qui correspond à : acide sulfhydrique, $0^{gr},0027$, ou, en volume, $1^{cc},7486$.

L'eau, agitée avec la poudre d'argent, communique à celle-ci une teinte brune et ne donne plus rien au sulfhydromètre : tout le soufre est donc à l'état d'acide sulfhydrique; aussi perd-elle complétement son odeur au bout de très-peu de temps.

Le résidu, desséché à + 120 degrés, pèse $0^{gr},49$ et brunit par la calcination.

L'analyse donne, en outre :

	gr
Chlore	0,0655
Acide sulfurique	0,057
» silicique	0,070
» carbonique	0,460
Potasse	traces
Chaux	0,165
Magnésie	0,009
Fer	traces.
Iode	nul.

En combinant entre eux ces différents éléments, on arrive à assigner la composition suivante à cette eau minérale.

Air atmosphérique	quant. indét.
Acide carbonique libre, en volume	lit 0,167
» sulfhydrique libre, en poids	gr 0,0027
Ou en volume	cc 1,7486
Chlorure de sodium	gr 0,074
» de calcium	0,010
» de magnésium	0,019
Bicarbonate de chaux	0,207
» de soude	0,025
Sulfate de chaux	0,104
Silicate d'alumine	0,027
» de chaux	0,085
» de fer	traces.
Matières organiques	quant. très-notable.

Les autres petites sources, qui ne sont éloignées que de quelques mètres, et que l'on a transformées en baignoires naturelles en creusant un trou en terre, ont la même composition.

EAUX DES ILES MARIAS.

Chargé par Son Excellence M. le maréchal Bazaine d'examiner plusieurs échantillons d'eau provenant des îles Marias (îles situées entre Saint-Blas et Mazatlan), j'en fis l'analyse aussi complète que me le permettait la très-petite quantité d'eau mise à ma disposition. J'extrais de mon rapport le tableau suivant qui résume les résultats de mes recherches.

DÉNOMINATION DES COMPOSANTS.	EAUX SULFUREUSES de la Tuilerie.	de la Casita.	de la Valetta.	EAU SÉLÉNITEUSE de la Magdalena.	EAUX POTABLES de la Casita.	de la Valetta.
Ac. sulfhydrique libre ou combiné, en vol..	cc 13,98919	cc 9,617568	cc 3,497297	gr "	gr "	gr "
Idem, idem, en poids..	gr 0,02164	gr 0,01487	gr 0,00541	"	"	"
Acide silicique........	0,07500	0,13300	0,03400	0,200	0,100	0,075
Carbonate de chaux...	0,25300	0,09800	0,30300	"	0,118	0,109
Carbonate de soude ..	0,19600	2,69900	0,28900	0,374	0,357	0,437
Sulfate de chaux......	0,05700	"	"	1,398	"	0,086
Sulfate de soude......	"	0,09200	traces.	0,855	0,122	"
Chlorure de sodium...	0,14200	0,10200	0,28500	0,650	0,102	0,263
Fer et alumine........	quantité notable.	quantité notable.	quantité notable.	0,020	très-sensible.	très-sensible.
Matières organiques ..	quantité notable.	quantité notable.	quantité notable.	très-sensible.	très-sensible.	très-sensible.
TOTAL......	gr 0,74464	gr 3,13800	gr 0,91600	gr 3,497	gr 0,799	gr 0,970

TROISIÈME PARTIE

DU

CATALOGUE DES GLOBES FILANTS, DU 12 NOVEMBRE 1859 AU 3 SEPTEMBRE 1866,

ET

Résumé général des trois Parties du Catalogue;

PAR MM. COULVIER-GRAVIER ET CHAPELAS-COULVIER-GRAVIER.

INTRODUCTION.

Ainsi que nous l'avons déjà fait connaître et qu'il faut cependant redire, on sait que le premier travail spécial sur les bolides a été fait par Chladni, en 1794, à la suite de sa dissertation sur la masse de Pallas et les pierres tombées du

ciel. Mais ce n'est qu'en 1819 que ce physicien publia son *Traité spécial des météores ignés*, fruit de longues et laborieuses recherches, principalement sur les pierres tombées du ciel et sur les bolides qu'il rangeait dans la même classe des météores. Quant aux étoiles filantes proprement dites, il n'avait pas trouvé de documents qui leur fussent relatifs. Les *Annales de Chimie et de Physique* ont donné le Catalogue de Chladni. Chaque année, Chladni et ses continuateurs MM. Hoff et Kaëmtz, ont donné des suppléments à ce Catalogue dans les *Annales de Gilbert et Poggendorff*.

Mais ce Catalogue, ainsi que les suppléments, ne renferme, sur les bolides, que les récits d'observateurs improvisés, et nulle comparaison ne peut se faire des phénomènes ainsi observés au hasard, sans connaissances spéciales et sans aucune étude préliminaire.

Il n'en est pas de même des deux premières Parties de notre Catalogue des globes filants, qui ont été insérées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, p. 59 (1854) et t. LIX, p. 345 (1860). Il n'en sera pas de même non plus de la troisième Partie de notre Catalogue des globes filants que nous donnons aujourd'hui, car ces météores ont été vus et décrits par les mêmes observateurs à leur poste pour l'observation des étoiles filantes. Tous les caractères de ces bolides et leur position dans le ciel, nécessaire pour pouvoir en calculer la parallaxe, et trouver les lois générales du phénomène, ont été notés avec soin. Et, bien ue la période de ces observations (sauf un très-petit nombre) ne commence qu'en 1845, et se termine au 3 septembre 1866, elle suffira cependant, vu le nombre des bolides observés, à toutes les supputations et hypothèses qu'on pourra chercher à vérifier.

Au lieu de confondre les bolides avec les pierres tombées du ciel, confusion que Chladni et ses successeurs ont toujours faite, nous considérons les bolides comme tout à fait distincts des aérolithes, et nous rapprochons plutôt les

bolides des étoiles filantes proprement dites, ces bolides n'étant, en effet, que des étoiles filantes de grande dimension. D'après cela, les bolides doivent prendre la dénomination de *globes filants*, qui rappelle à la fois leur nature et leur grandeur.

Et de même que les étoiles filantes proprement dites diffèrent les unes des autres par leur taille et leur éclat, ce qui permet de les ranger par ordre de grandeurs analogues à celles des étoiles fixes, de même les globes filants, qui dépassent tous en grandeur Sirius et les grosses planètes, offrent aussi des différences de taille et d'éclat qui nécessitent leur classement en différents ordres. Nous avons ainsi six ordres de grandeur pour les étoiles, et trois ordres pour les globes.

Nous le répétons, les caractères des bolides ou globes filants sont identiquement ceux des étoiles filantes. Ainsi, tous ces météores décrivent des trajectoires rectilignes, sauf quelques cas de changement de direction; leur diamètre apparent est appréciable, mais l'irradiation l'élargit beaucoup; leur forme est toujours circulaire; leur lumière éclaire plus ou moins l'horizon; ils laissent assez souvent derrière eux une traînée plus ou moins persistante, tandis que la durée de l'apparition du météore, ordinairement de deux ou trois secondes, ne passe jamais le double de cette durée moyenne. Quelquefois, enfin, leur course est interrompue subitement, et au moment où le météore est dans son plus vif éclat, il se brise en fragments plus ou moins discernables. Inutile d'ajouter que jamais étoile ou globe filant n'a fait entendre le moindre bruit, le moindre sifflement, et que leurs débris ne sont jamais arrivés jusqu'à la surface de la terre d'une manière visible. Leur apparition, comme un trait de lumière, n'a jamais eu lieu sous aucun nuage, quelle qu'en fût la hauteur.

Les aérolithes, au contraire, font un bruit épouvantable dans leur chute, et parviennent jusqu'à la surface de la

terre en fragments plus ou moins gros; leur origine, aussi bien que leur nature, sont tout à fait différentes de la nature et de l'origine probable des étoiles et globes filants. Nous observons annuellement des milliers d'étoiles filantes; nous notons à peu près un globe filant par quinze heures d'observation; et cependant, depuis un si grand nombre d'années d'observations régulières, nous n'avons pas eu l'occasion de voir apparaitre un seul aérolithe avec les caractères qu'on leur assigne. Sans doute, parmi les prétendues chutes météoriques citées par Chladni, il y en a un bon nombre qui n'étaient probablement que des globes filants, dont on aura cru entendre le bruit et qu'on aura vus tomber à peu de distance, ainsi que le prétendent les observateurs vulgaires, témoins de ce phénomène; mais nous pouvons affirmer que tous les globes filants observés par nous étaient bien réellement de la même nature que les étoiles filantes, et qu'aucun de ces météores n'avait les caractères des pierres tombées du ciel.

Nous allons maintenant donner le résumé de nos trois Parties de notre Catalogue, en considérant successivement la grandeur, le nombre, la trajectoire, la direction, la variation horaire et les caractères particuliers des globes filants.

Globes filants.

GRANDEUR. 1re	2e	3e	TOTAL.	OBSERVATIONS.
38	48	149	235	Ont été blancs pendant toute leur durée.
5	14	50	69	Ont passé du blanc au bleu
1	2	1	4	Ont passé du blanc au rouge.
1	2	4	7	Ont passé du blanc au vert.
2	"	1	3	Ont passé du blanc au rouge, puis au bleu.
"	1	1	2	Ont passé du blanc à la couleur cuivre jaune.
"	2	1	3	Ont passé du rouge au vert.
"	1	1	2	Ont passé du bleu au vert.
"	"	1	1	A passé du blanc au rouge sang.
"	"	1	1	A passé du blanc à la couleur du cuivre rouge.
"	1	"	1	A passé du blanc au rouge blanc.
"	1	"	1	A passé du blanc au rouge, puis au bleu et enfin au vert.
"	1	"	1	A passé du blanc au bleu vert.
"	1	"	1	A passé du blanc au violet.
"	"	1	1	A passé du blanc au jaune orange, puis au vert.
"	"	1	1	A passé du blanc au jaune brillant, puis au jaune rouge.
"	"	1	1	A passé du blanc au rouge, puis au bleu.
"	"	1	1	A passé du blanc à la couleur cuivre rouge, ensuite au bleu.
"	"	1	1	A passé du blanc au jaune orange.
"	"	1	1	A passé du blanc au bleu, puis au vert.
1	"	"	1	A passé du jaune au bleu.
1	"	"	1	A passé du jaune orange au vert bleu.
"	"	1	1	A passé du jaune clair au jaune orange.
"	"	1	1	A passé du jaune au jaune vert.
"	"	1	1	A passé du jaune clair à la couleur du cuivre rouge.
"	1	"	1	A passé du jaune bleu au jaune orange, finalement au vert.
"	1	"	1	A passé du jaune clair au jaune bleu.
"	"	1	1	A passé du jaune au blanc, puis au rouge.
"	"	1	1	A passé du jaune au bleu.
1	"	"	1	A passé du rouge au blanc.
1	"	"	1	A passé du rouge au blanc, puis au bleu.
"	"	2	2	Ont passé du rouge au bleu.
"	1	"	1	A passé du rouge au bleu puis au vert.
"	1	"	1	A passé de la couleur cuivre rouge au blanc et au vert.
"	1	"	1	A passé du bleu au vert d'eau.
1	5	11	17	Ont eu la couleur bleue.
1	1	3	5	Ont eu la couleur rouge.
"	1	"	1	A eu la couleur rouge sang.
"	1	"	1	A eu la couleur verte.
1	"	"	1	A eu la couleur jaune clair.
"	"	1	1	A eu la couleur du cuivre jaune.
54	87	238	379	Par suite du nº 239 porté deux fois.

Globes filants qui se sont brisés en deux ou plusieurs fragments et qui ont changé de couleur.

GRANDEUR. 1re	2e	3e	TOTAL.	OBSERVATIONS.
5	7		2	Dont les fragments ont conservé la couleur blanche.
//	//			Dont les fragments ont conservé la couleur bleue.
//	3	2	5	Dont les fragments ont passé du blanc au bleu.
1		//	2	Dont les fragments ont passé du blanc au rouge.
1		//		Dont les fragments ont passé du blanc au jaune, au bleu et au rouge.
1	//	//		Dont les fragments ont passé du jaune clair au jaune rouge.
1	//			Dont les fragments ont passé du blanc au fer chauffé au rouge.
1				Dont les fragments ont passé du blanc au rouge, au vert, puis au bleu.
//		//		Dont les fragments ont passé du blanc au vert.
//		//		Dont les fragments ont passé du blanc au rouge, au bleu et au vert.
//		//		Dont les fragments ont passé du rouge au vert.
//		//		Dont les fragments ont passé du jaune rouge au jaune vert.
//		//		Dont les fragments ont passé du jaune rouge au bleu et au vert.
//		//		Dont les fragments ont passé du jaune clair au jaune bleu.
//	1	//	1	Dont les fragments ont passé du jaune vert au rouge.
//	1	//	1	Dont les fragments ont passé du jaune orange au vert.
10	19	3	32	

Diverses autres particularités des globes filants suivant leurs différentes tailles.

GRANDEUR. 1re	2e	3e	TOTAL.	OBSERVATIONS.
2	9	4	15	Ont éprouvé des stations pendant le parcours de leur trajectoire.
//	4	7	11	Ont changé de direction.
//	//	3	3	Ont eu la marche oscillante.
//	//	2	2	Ont eu la marche saccadée.
//	1	//	1	A marché tout le long de sa course par soubresauts.
//	//	2	2	N'ont eu aucun mouvement de translation.
//	//	1	1	Dont la durée a été de deux secondes, et il avait l'apparence d'un cercle ou couronne.
//	//	3	3	Ont fait explosion et ont disparu comme des bulles de savon qui crèvent.
2	14	22	38	

« Un globe de la 1re grandeur a passé à la 3e grandeur, 1 de la 3e à la 1re, et 1 de la 1re à la 2e grandeur.

» Dans le nombre des globes de 2e grandeur, 3 ont passé de la 3e à la 2e grandeur, 1 a paru d'abord comme une étoile filante de 4e grandeur, et a passé à la 2e des globes, 2 parurent d'abord comme des étoiles filantes de 1re grandeur, et ont fini comme des globes de 2e grandeur, 1 de la 2e a passé à la 3e; il y en a eu un qu'on voyait toujours enveloppé dans sa traînée.

» Dans la classe des globes filants de 3e grandeur, 11 ont passé de la 1re grandeur d'étoiles filantes à la 3e des globes. Ceci montre bien, comme cela se voit également dans les étoiles filantes, qu'il y a de ces globes qui remontent comme il y en a d'autres qui descendent.

» La plus grande partie des trajectoires de ces globes ont été parcourues en une seconde de temps, comme il y en a eu en 2, 3, 4, 5 et 6 et une en 15 secondes.

» Sur les 54 globes de 1re grandeur, il y en a eu 39 avec traînée et 15 sans traînée; sur les 87 globes de 2e grandeur, 68 ont eu des traînées et 19 en ont été privés; sur les 238 globes de 3e grandeur, il y en a eu 150 avec traînées et 88 sans traînées.

» Les traînées sont donc à peu près en proportion du nombre des globes. En effet, si l'on trouve une légère différence en plus pour ceux de 2e grandeur, et en moins sur ceux de 3e, cela résulte évidemment de ce que, même pour des observateurs parfaitement exercés à l'observation du phénomène, on commet cependant quelques légères erreurs entre les globes de 2e et de 3e grandeur, ce qui n'a pas lieu pour ceux de la 1re. Cela prouve aussi que ce n'est pas avec des stations établies à quelques lieues de distance, avec des observateurs plus ou moins improvisés, qu'on serait jamais arrivé à posséder des renseignements exacts sur toutes les particularités de leur apparition, et qu'on aurait pu établir les lois de ces météores.

» Le nombre général des traînées appartenant aux trois grandeurs des globes filants a un peu moins de 70 pour 100.

» Les traînées de tous ces globes ont été plus ou moins compactes ou divisées. Leur durée minimum a été d'une seconde; mais il y en a eu qui ont persisté après la disparition du globe filant depuis 2 jusqu'à 10 secondes, et même une d'entre elles a eu une existence de 10 minutes. Cette traînée s'est déplacée pendant cet intervalle de temps de 30 degrés de l'ouest à l'est, tout en conservant la direction du globe.

» La couleur de ces traînées a été le plus souvent blanche ou rouge. Cependant parmi elles il y en a eu dont la couleur a été bleue, d'autres jaune clair, bleu foncé; d'autres ont passé du rouge au bleu, du jaune au vert, du rouge foncé au rouge vert. Il y en a eu aussi de couleur rouge feu, rouge sang, cuivre jaune, puis des trois couleurs, rouge, vert et blanc. Enfin, il y en a eu de vertes qui ont conservé cette couleur jusqu'à leur extinction. Lorsque ces cas se produisent on dirait du phosphore qui brûle.

» Plusieurs de ces traînées sur le milieu de l'étendue de leurs trajectoires, d'autres sur leur point de départ, d'autres au contraire sur l'extrémité du point d'arrivée se sont retirées sur elles-mêmes. Quand ces faits se produisent ainsi, on dirait des bandes de caoutchouc qu'on étend par les deux bouts, et qui, en les lâchant, se retirent sur le centre.

» Le nombre des globes augmente du zénith à l'horizon, comme on va le voir ci-après : en effet, on en trouve 14 de 0 à 30 degrés de la verticale, 126 de 30 à 60; 238 de 60 à 90. Il faut faire remarquer cependant que si on en trouve 100 de 70 à 80, on n'en a plus que 50 de 80 à 90. D'après ce dernier résultat, ne semble-t-il pas que leur nombre diminue réellement? Cependant il n'en est rien. Mais comme assez souvent il existe du brouillard ou des nuages qui entourent l'horizon, on peut affirmer avec toute probabilité qu'on en perd au moins 85 pour le même total d'heures

d'observation; ce qui en aurait porté le nombre total à 464.

» Le nombre des changements de couleur de ces globes augmente à peu près dans la même proportion de la verticale à l'horizon. La variation horaire du soir au matin est la même pour les globes filants que pour les étoiles filantes. Quoique la variation horaire soit constante, cependant il faut maintenant un espace de temps un peu plus considérable pour obtenir un globe filant que pour les 168 compris dans le premier Catalogue. La différence sur le nombre d'heures a été plus grande pour le soir et le matin que pour les heures du milieu de la nuit, où la somme des nombres s'est mieux maintenue.

» En moyenne générale, nous trouvons que les globes filants de 1re grandeur ont parcouru 43 degrés 1 dixième de degré, que les globes de 2e grandeur ont parcouru 27°,8, tandis que l'étendue de la course des globes de 3e grandeur a été réduite à 20°,2.

» Si on classe ce grand nombre de globes par directions, on en trouve pour le N. 4, le N.-N.-E. 13, le N.-E. 20, l'E.-N.-E. 21, l'E. 25, l'E.-S.-E. 36, le S.-E. 30, le S.-S.-E. 34, le S. 18, le S.-S.-O. 20, le S.-O. 40, l'O.-S.-O. 19, l'O. 14, l'O.-N.-O. 39, le N.-O. 32, le N.-N.-O. 12.

» La résultante générale de tous ces globes se trouve entre le sud-sud-est, à environ 3 degrés du sud. De 6 à 10 heures du soir elle est entre l'est et l'est-nord-est à quelques degrés de l'est; de 10 heures du soir à 2 heures du matin elle descend entre le sud et le sud-sud-est à environ 3 degrés du sud, et de 2 à 6 heures du matin entre l'ouest et l'ouest-sud-ouest à quelques degrés de l'ouest.

» Il résulte de ceci qu'on voit que la résultante générale des globes filants pour toutes les heures de la nuit marche de 179 degrés de l'E. à l'O. de près de 180 degrés.

» Si, pour les quatre premiers mois de l'année, la résultante générale des globes filants est entre le sud et le sud-

sud-ouest, à un degré du sud, pendant les mois de mai, juin, juillet et août, elle remonte du sud vers l'est d'environ 7 à 8 degrés, pour redescendre entre le sud-sud-ouest pendant les quatre derniers mois de l'année.

» De tout ceci il appert positivement que les globes filants ou bolides sont soumis, dans leur apparition, aux mêmes lois que les étoiles filantes. En effet, les étoiles filantes n'augmentent-elles pas également en nombre du zénith à l'horizon? L'augmentation est moindre pour les étoiles filantes de 2e grandeur, et c'est encore bien plus visible quand il s'agit des 5e et 6e grandeurs. Si on compare tout cela avec la moyenne générale des degrés parcourus suivant les grandeurs de tous ces météores, on a déjà une juste idée de l'altitude des couches où s'enflamment les météores filants.

» Il semblerait d'après cela, jusqu'à preuve du contraire, que les globes filants sont beaucoup plus près de nous que les étoiles filantes; ils éclairent plus ou moins l'horizon suivant leur volume; ils changent de couleur, tandis que les étoiles filantes de 1re grandeur éclairent si peu l'horizon, que cela ne mérite pas de s'y arrêter; elles conservent leur couleur primitive jusqu'à la fin de leur course, et jamais elles ne se brisent en fragments.

» Le diamètre des globes filants de 1re grandeur ne dépasse pas dans son maximum six fois le diamètre de Vénus; c'est bien loin, comme on le voit, du diamètre de la Lune.

» Pour nous, si habitués à ce genre d'observations, car, si nous ajoutions au nombre des globes mentionnés ceux que nous avons vus quand nous ne tenions pas de registres d'observations, nous approcherions de bien près le nombre de mille, nous le dirons, parce que c'est la vérité, pour nous, nous n'avons jamais entendu le moindre bruit pendant toute la durée de leur apparition, comme jamais non plus nous n'avons aperçu la moindre trace de fumée.

» Tous les globes filants que nous avons observés, et le nombre en est grand, n'ont jamais passé en dessous des rayons des aurores boréales, des cirrus, et encore moins percé la masse des nuages.

» Nous le disons sincèrement et avec le plus grand regret, nous aurions désiré (pendant la longue carrière d'observations que nous avons déjà parcourue, et que probablement jusqu'ici personne n'a pu égaler) voir tomber un aérolithe à terre. Malgré notre grand désir, si vivement partagé par M. Arago, nous n'avons jamais eu cette bonne fortune et nous craignons bien maintenant de ne l'avoir jamais. En attendant, nous persistons dans l'avis que nous avons émis, c'est que les aérolithes sont d'une espèce différente des globes filants et des étoiles filantes.

» En résumé nous dirons que de 6 à 10 heures du soir on a eu un globe filant en moyenne générale pour 15 heures 37 minutes d'observations ; de 10 heures du soir à 2 heures du matin on a eu un globe pour 11 heures 9 minutes ; de 2 à 6 heures du matin il n'a fallu que sept heures d'observations pour avoir un globe. Comme on le voit, la variation horaire se manifeste aussi bien pour les globes filants que pour les étoiles filantes.

» Nous ne pouvons que dire en terminant, que nous déplorons sincèrement que notre fortune privée n'ait pu nous être d'un plus grand secours dans la rude tâche que nous avons entreprise ; ou que les moyens d'exécution qu'on a mis à notre disposition n'aient pas été plus considérables, car il y a longtemps que nous aurions assigné leur hauteur véritable à tous ces météores. Nous savons en effet par expérience, autant que qui que ce soit, comment nous l'obtiendrons. Nous aurions également atteint depuis longtemps le but qui ressort de toutes les discussions de nos observations. »

S.	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
D.	h m								
10	10,3	6,0	S. O.	292	3e	Durée de la course, trois secondes; *traînée divisée* et *persistante*. Ce météore prit naissance dans les pieds de la Girafe et s'est éteint à l'horizon après avoir passé de la couleur blanche à la couleur bleue.	25	30	75
16	11,30	7,0	O.N.O.	293	3e	De 6 degrés O.N.O. du Taureau Royal, ce globe, de la couleur blanche passa à la couleur bleue et finit N.O.	26	230	60
26	1,45	10,0	S. O.	294	2e	Ce météore parut entre δ et κ grande Ourse; il a eu une course rapide, et de la couleur blanche il passa à la couleur rouge.	4	85	65
4	8,14	8,0	N.O.	295	3e	Dans le petit Cheval, bleu, *traînée rouge*, course rapide	20	135	60
6	7,12	8,0	S.S.E.	296	3e	Ce météore prit naissance à la Polaire; il avait une *traînée*. Sa course a duré trois secondes. De la couleur rouge il a passé à la couleur verte. De la première grandeur des étoiles filantes il a passé à la troisième grandeur des globes filants.	30	345	56
H.									
12	2,15	8,0	N.E.	297	3e	Ce météore avec *traînée* a pris naissance à α Hydre. Durée de sa course, quatre secondes. De la couleur blanche il a passé à la couleur verte.	25	205	72
21	3,15	5,0	N.O.	298	3e	Ce globe, très-brillant, parut à 6 degrés S.E. Altaïr, et de la couleur blanche il passa à la couleur bleue.	8	105	68
17	3,00	10,0	S.	299	1re	De la chevelure de Bérénice à κ grande Ourse. La *traînée* persista pendant deux secondes après la disparition du météore.	45	295	53
19	3,21	7,0	O.	300	2e	Ce météore, presque toujours enveloppé dans sa *traînée*, était de couleur verdâtre et bleuâtre, a persisté pendant deux secondes après la disparition du météore, qui parut à κ Pégase.	6	90	66
	3,25	6,0	E.S.E.	301	2e	*Traînée détachée, rouge* et *persistante* pendant deux secondes après la disparition du météore, qui prit naissance entre ξ Bouvier et Couronne jusqu'à la Chevelure de Bérénice.	40	260	37
29	10,26	8,0	E.S.E.	302	3e	*Traînée* de ψ Cassiopée	6	25	47
4	11,50	9,0	S.S.O.	303	2e	*Traînée rouge, divisée, persistante*. Ce météore, qui avait une course rapide, parut entre α et β Andromède.	15	85	46
9	1,35	5,0	E.	304	3e	La *traînée rouge divisée* de ce météore a persisté quatre secondes après sa disparition et s'est retirée comme un élastique sur son point de départ. Il prit naissance à ε Cassiopée.	12	40	23
	2,00	2,0	E.	305	3e	*Traînée*. Poisson occidental, 20 degrés et nuages.	20	200	46
10	10,25	9,0	E.	306	3e	Parut à π Hercule. La durée de sa course a été de deux secondes, et la durée de sa *traînée rouge*, divisée, trois secondes.	5	265	

HEURES.	CIEL.	DIRECTION.	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	[illegible]
[illegible]	[illegible]	N.E.	307	2e	*Traînée bleuâtre.* Ce météore prit naissance à β Cassiopée et disparut dans le Lézard...........................	25	75	[illegible]
[illegible] 50	9.2	S.E.	308	3e	Tête du Lynx........................	20	68	[illegible]
[illegible]	[illegible]	N.N.E.	309	1re	La durée de la *traînée* a été de huit secondes après la disparition de ce météore, qui prit naissance à β Bélier et disparut à η Baleine.................	33	130	[illegible]
[illegible]	[illegible]	N.E.	310	2e	*Traînée blanche.* La couleur de ce globe était bleue; la durée de sa course a été de trois secondes. Il prit naissance entre α Hercule et κ Ophiuchus et disparut à η Ophiuchus.........................	30	250	7[illegible]
[illegible]	[illegible]	N.E.	311	3e	La *traînée blanche, divisée,* a persisté pendant quatre minutes après la disparition de ce météore, qui prit naissance à 7 degrés N.E. ε petite Ourse.........	8	350	[illegible]
4.50	[illegible]	S.S.E.	312	2e	Course très-rapide, *traînée* ζ Persée.....	20	295	[illegible]
[illegible]	[illegible]	E.S.E.	313	3e	A 8 degrés N. Corbeau.................	3	200	6[illegible]
[illegible]	[illegible]	O.	314	2e	Très-blanc. Durée de la course, trois secondes; sa *traînée rouge, divisée.* Ce météore s'est brisé en deux *fragments* qui sont devenus rouges. Il prit naissance dans la tête du Dragon...............	12	65	40
[illegible]	[illegible]	O.S.O.	315	3e	Legère *traînée*. Ce météore, dont la course a été excessivement lente, puisqu'elle a duré quinze secondes, a passé de la couleur blanche à la couleur bleue. Il a paru d'abord comme une étoile filante de quatrième grandeur pour arriver à la taille d'un globe de deuxième grandeur. Il prit naissance entre α et δ Cygne et disparut entre α et β Pégase, inclinant sur le S.O. à la fin de sa course...............................	38	60	60
[illegible]	[illegible]	O.N.O.	316	3e	De γ Pégase. *Traînée.* Ce météore, après 18 degrés de course, a passé du blanc au bleu, et en finissant il a fait explosion, c'est-à-dire qu'il a disparu comme une bulle de savon qui crève.............	18	100	75
[illegible]	[illegible]	S.E.	317	2e	*Traînée rouge, divisée.* La durée de la course de ce météore, qui prit naissance à η Serpent et qui disparut à γ Bouvier, a été de quatre secondes. De la couleur blanche il a passé à la couleur bleue...........................	70	260	60
[illegible]	[illegible]	N.N.O.	[illegible]	1e	*Traînée.* De la couleur blanche ce globe a passé à la couleur verte. Il prit naissance à γ Bélier; après 20 degrés de course, il disparut derrière les nuages..	20	125	52
[illegible]	[illegible]	N.E.	[illegible]	2e	La course de ce météore a duré quatre secondes; de la couleur bleue il a passé à la couleur verte. Il prit naissance entre le Taureau Royal et ζ Aigle et disparut près de l'horizon en finissant sensiblement comme venant alors de l'E.... .	40	240	68
[illegible]		E.	320	3e	Couronne Cephée. A fini E.S.E........	8	310	50

[illegible]	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
[illegible]S.	h m								
7	7,12	8,0	S.S.E.	321	3e	*Traînée rouge, divisée.* La durée de la course de ce météore a été de deux secondes. Il parut à 4 degrés S.S.E. de δ Dragon et disparut passé la tête du Dragon. Il a commencé comme une étoile filante de première grandeur pour finir comme un globe filant de troisième grandeur...	30	335	57
8	10,5	8,0	S.O.	322	3e	Très-blanc. Course très-rapide quoique *saccadée. Traînée.* Ce météore prit naissance entre α Cygne et α Céphée	20	70	35
6	10,10	9,0	E.S.E.	323	2e	*Traînée rouge, divisée.* La durée de la course de ce météore, qui a conservé constamment la couleur bleue, a été de quatre secondes. Il prit naissance à 6 degrés S.O. β Scorpion et disparut à 8 degrés S.O. β Lion................	70	245	70
19	12,42	4,0	S.O.	324	3e	*Traînée.* La durée de la course de ce globe, qui paru entre milieu et pied de Girafe, a été de trois secondes. Après 20 degrés de course, où il a passé de la couleur blanche à la couleur bleue, il disparut derrière les nuages............	20	25	56
9	12,05	8,0	S.	325	3e	*Traînée* δ Cocher	10	30	65
	12,15	8,0	E.S.E	326	3e	La durée de la course de ce météore, qui prit naissance à α grande Ourse et disparut en Cœur de Charles, a été de trois secondes. La *traînée rouge, divisée,* a persisté pendant quatre secondes après la disparition du globe................	30	340	73
	2,32	8,0	E.N.E.	327	2e	*Traînée rouge, divisée,* qui persista pendant quatre secondes après la disparition de ce météore qui avait une course rapide et qui prit naissance à 5 degrés E. du Dauphin....	30	255	60
	2,15	8,0	E.S.E.	328	3e	*Traînée persistante,* γ Cassiopée.........	12	25	14
10	10,19	9,0	N.E.	329	3e	*Traînée* qui a persisté cinq secondes après la disparition de ce météore, qui parut à η Serpent et disparut à θ Ophiuchus.	25	215	65
	11,18	9,0	E.N.E.	330	3e	De Cerbère passé α Hercule. *Traînée persistante*..............................	20	245	46
11	10,40	9,0	O.S.O.	331	2e	*Traînée persistante* pendant quatre secondes après la disparition de ce météore, qui parut au milieu des Poissons pour s'éteindre passé α Bélier.	33	95	67
	12,55	10,0	E.N.E.	332	3e	De α Lyre à δ Hercule. *Traînée persistante* pendant deux secondes.........	20	280	50
13	11,25	8,0	O.N.O.	333	2e	*Traînée compacte* d'une couleur bleue. Ce météore, qu eu à subir deux *stations* dans le parcours de sa trajectoire, parut à δ Cocher et disparut à ε Persée. On le vit par réflexion jusque dans Ophiuchus.	25	40	66
17	9,29	2,0	N.O.	334	3e	*Traînée.* Ce météore, d'une belle couleur bleue, prit naissance dans le milieu des Poissons et disparut après 12 degrés de course.	12	105	82
1	8,25	5,0	E.S.E.	335	2e	*Traînée compacte.* La durée de la course de ce globe a été de deux secondes. Il parut à α Ophiuchus et disparut à ι tête Serpent après avoir subi deux *stations*..	28	235	42

DATES	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION	NUMÉROS d'ordre	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
1863.	h m								
Oct. 15	10,10	9,0	E.S.E.	336	2e	*Traînée blanche, divisée.* Cette traînée s'est concentrée vers l'extrémité de la course du globe. La durée de la traînée a été de dix minutes après la disparition du météore, dont la durée de la course a été de deux secondes. Il parut à 6 degrés O. S. O. α Chèvre et disparut à 5 degrés N. θ pieds Hercule. En descendant à l'horizon il passa de la couleur blanche à la couleur violette............	95	335	37
Nov. 13	8,02	7,5	S.S.E.	337	3e	*Traînée rouge, divisée.* La durée de la course de ce météore des Pléiades à δ Cocher a été de trois secondes.........	40	70	56
	4,18	9,0	O.	338	3e	*Traînée* de π tête de la Vierge...........	8	105	72
	4,58	9,0	N.N.E.	339	3e	*Traînée.* Ce météore parut à 5 degrés N.N.E. Procyon, et disparut à 5 degrés N.N.E. Sirius......................	30	200	55
1864.									
Janv. 11	2,10	10,0	O.	340	1re	*Traînée persistante, compacte,* couleur *rouge sang.* Ce météore, dont la durée de la course a été de trois secondes, parut entre ε et γ Lion, disparut passé 5 degrés E. Arcturus. De blanc, il est devenu vert en approchant l'horizon et a été vu par réflexion jusqu'à γ Andromède....	70	120	45
Mars 14	1,37	9,0	N.O.	341	2e	La *traînée* a persisté pendant deux secondes. Ce météore, de couleur verdâtre, parut entre α et ζ Bouvier, et il disparut entre γ Balance et β Scorpion.	38	140	58
17	4,48	4,5	S.E.	342	2e	*Traînée.* Ce météore parut dans la Couronne Céphée et disparut à l'extrémité des pieds de la Girafe. Il se brisa en deux *fragments* avant la fin de sa course.	45	45	60
Avril 13	2,59	10,0	E.S.E.	343	3e	Dans la Balance. *Traînée.*	15	205	63
Juin 6	9,56	9,0	S.S.E.	344	1re	(C'est-à-dire six fois le diamètre de Vénus dans son plus grand éclat.) La couleur de ce météore et de la *traînée* était *blanche;* il prit naissance entre la Couronne boréale et ζ pieds Hercule et disparut presque à l'extrémité de l'horizon, entre α Chèvre et l'Arc de Persée, après avoir parcouru 100 degrés en trois secondes. Quelques degrés avant la fin de sa course, il se brisa en trois *fragments* qui disparurent après 2 à 3 degrés de course en conservant la couleur blanche du globe qui marchait, il est vrai, vers la partie encore assez éclairée du ciel. Ce globe fut vu directement par M. Chapelas et par réflexion par M. Chartiaux. Il éclaira vivement l'horizon et fit tort aux éclairs incessants de l'orage qui se faisait sentir dans la région du Sud. Comme nous l'avons toujours vu, ce globe, soit pendant son parcours, soit au moment où il se brisa, ne fit pas voir la moindre fumée ni entendre le moindre bruit.........	100	345	32

…ES.	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
34.	h m								
t 6	9,40	8,0	N.N.E.	345	3e	*Traînée* un peu *verdâtre*. Ce météore parut entre κ Aigle et ρ Sagittaire. Il a passé du blanc au vert et a disparu en s'épanouissant à 5 degrés N.N.E. de l'horizon. Durée de sa course, deux secondes.	25	180	73
	10,30	8,0	S.O.	346	3e	*Traînée*. Ce météore a commencé comme une étoile filante de première grandeur et a fini comme un globe filant de troisième grandeur. De la couleur blanche, il a passé à la couleur bleue, puis verte. Il parut entre η et α Persée et disparut à l'horizon après avoir passé par-dessus plusieurs bandes de nuages qui le rendaient invisible pendant cette particularité. La durée de la course de ce globe a été de trois secondes	25	40	70
8	12,50	9,0	S.	347	3e	*Traînée* à 5 degrés S. et 6 degrés E. χ grande Ourse. Ce globe, en arrivan à l'horizon, de la couleur blanche a passé au bleu, puis au vert...	10	10	85
	1,00	9,0	S.E.	348	3e	*Traînée*. Ce globe parut à 10 degrés N E. de β grande Ourse et, en arrivant près de l'horizon, il est devenu bleuâtre....	8	0	86
	1,40	9,0	S.S.E.	349	3e	Des pieds de la Girafe à o grande Ourse; bleuâtre à l'horizon *Traînée persistante* pendant quatre secondes	28	10	50
	1,50	9,0	E.	350	2e	*Traînée rouge, divisée,* persistante pendant trois secondes. Ce météore parut à ζ pieds Hercule et disparu à 10 degrés O. γ Hercule. est devenu bleuâtre en approchant l'horizon..	33	295	60
	2,50	7,0	N.N.E.	351	1re	*Traînée persistante* pendant quatre secondes. Ce beau météore prit naissance dans le Poisson occidental et disparut Fomalhaut. Sa course a duré deux secondes, et de la couleur blanche il a passé au bleu en approchant l'horizon.	40	200	57
10	10,45	9,0	N.E.	352	3e	De β Cassiopée jusqu'au Lézard. *Traînée persistante*	25	70	24
35.									
27	10,36	9,5	E.S.E.	353	3e	Arc Sagittaire. Est devenu bleuâtre à l'horizon *Traînée*	15	200	75
28	10,53	8,0	E.N.E.	354	2e	Du Taureau Royal à δ Serpent. *Traînée rouge pourpre* et *compacte;* a persisté pendant deux second après la disparition du météore..................	30	215	60
	11,10	8,0	S.	355	3e	2 degrés E. β petite Ourse. Durée de la course deux secondes *Traînée blanchâtre*	28	345	50
30	1,12	10,0	S.S.E.	356	1re	Course rapide. La *traînée* a persisté pendant deux secondes Ce météore parut dans le peti Cheval et disparut au delà de γ Cygne. Il fut vu par réflexion jusque dans tête grande Ourse..........	40	210	30
7	10,12	Lune	S.O.	357	3e	*Traînée*. On vit seulement ce météore après qu'il fut sorti de derrière les nuages entre υ et o grande Ourse. Il a fini S.S.O..............................	20	355	78

DATES.	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.
1865.	h m							
Août 12	9,32	4,5	N.O.	358	3e	Vu après être sorti de derrière les nuages, entre θ et ζ Pégase. *Traînée*..........	10	120
13	10,26	6,5	N.O.	359	3e	*Traînée*. Entre η grande Ourse et γ Bouvier, 10 degrés et nuages..............	10	300
30	2,30	10,0	O.N.O.	360	1re	*Traînée rouge*. α Andromède jusqu'aux Hyades...........................	55	130
Sept. 2	2,45	7,0	N.O.	361	3e	Entre θ et β Baleine. Du blanc il a passé au vert en approchant l'horizon.......	25	190
20	1,17	9,0	S.	362	2e	*Traînée jaunâtre, divisée*. Ce météore a pris naissance à α Dragon, a passé à 2 degrés O. η grande Ourse et a disparu à l'horizon. Sa course a duré deux secondes. Il a passé de la troisième grandeur à la deuxième. De blan est devenu bleu et a marché par soubresauts tout le long de sa course. Ce météore a été vu par réflexion jusque vers l'Éridan.	26	345
26	9,25	7,0	E.S.E.	363	3e	*Traînée*. Ce météore parut entre γ et δ Bouvier. Sa course rapide. Il a fini E. et est devenu bleu en approchant l'horizon..	20	310
Oct. 19	4,35	7,0	S.	364	3e	De 5 degrés E. β Cocher à 8 degrés S. Polaire. Course très-rapide.............	40	0
20	2,10	6,5	O.N.O.	365	3e	De α Procyon aux pieds de la Licorne. Il est devenu bleuâtre vers l'horizon. *Traînée*.	18	115
	2,40	8,0	S.	366	3e	De β Céphée jusque passé δ Dragon. Course rapide. *Traînée*..............	20	345
Nov. 12	12,55	9,0	S.S.O.	367	3e	De κ grande Ourse, a disparu en s'épanouissant..........	15	65
	1,50	9,0	S.O.	368	3e	Du petit Lion..........................	8	70
	3,50	7,0	S.S.O.	369	3e	De θ Bouvier..........................	10	40
	4,07	7,0	N.E.	370	1re	De o degrés S. Régulus jusque dans les pieds de la Licorne. La *traînée* a persisté pendan une minute...........	35	155
	4,50	7,0	E.N.E.	371	1re	Entre α Lion et tête de l'Hydre. *Traînée*.	15	160
24	9,20	6,0	S.	372	2e	Ce météore prit naissance à β petite Ourse. De blanc il est devenu rouge à la fin de sa course, où il s'est brisé en *deux fragments*.....................	20	350
1866.								
Avril 18	3,45	encor jour	S.S.O.	373	3e	Vu par Mme Chapelas entre tête grande Ourse et λ Dragon..................	10	20
	12,12	8,0	S.O.	374	3e	*Traînée rouge*, α Ophiuchus............	12	110
Mai 19	1,29	9,0	S.O.	375	3e	*Traînée*. Ce globe parut à 10 degrés O. γ Andromède et disparut à l'horizon. La durée de sa course a été de trois secondes.........................	25	30
Août 9	10,01	3,0	N.N.O.	376	3e	De carré Pégase. Vu à travers nuages....	6	105
	12,50	8,0	S.S.O.	377	3e	Bleuâtre. De Lévrier à l'horizon. A fini S.	12	330
Sept. 3	8,47	7,5	E.S.E.	378	3e	*Traînée*. Ce météore, d'abord de couleur *rouge*, a passé au bleu Il pri naissance à 4 degrés O.N.O. β Bouvier, traversa la Chevelure de Bérénice et disparut un peu près environ 8 degrés de l'horizon. De la première grandeur des étoiles filantes, il a passé à la troisième grandeur des globes filants..............	40	310

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA VITESSE DE PROPAGATION D'UN ÉBRANLEMENT SONORE DANS UN TUYAU CYLINDRIQUE;

PAR M. F.-P. LE ROUX.

I.

La détermination exacte de la vitesse de propagation du son a depuis longtemps attiré l'attention des géomètres et des physiciens; la théorie moderne de la chaleur donne un nouvel intérêt à des évaluations aussi précises que l'état actuel de la Physique peut le comporter. C'est ce que j'ai tenté de réaliser par une méthode entièrement nouvelle.

Dans un travail publié aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 3, 1845, MM. Bravais et Martins ont donné un résumé critique des différentes déterminations de la vitesse du son faites par les auteurs qui les ont précédés. Cet abrégé historique, très-complet quant à l'énumération des diverses expériences faites jusqu'à eux, n'est pas suffisamment explicite relativement aux éléments numériques fournis par ces expériences et à l'approximation qu'ils peuvent faire espérer. MM. Moll et Van Beck, qui firent en 1828 une des déterminations les plus remarquables par l'ensemble des précautions prises pour assurer l'exactitude du résultat, avaient déjà donné un tableau comparatif des déterminations qui précédèrent la leur. On comprend que les divers expérimentateurs ayant opéré à des températures différentes, leurs résultats doivent être ramenés à une même température, zéro, par exemple, pour permettre la comparaison. MM. Moll et Van Beck se servaient, pour cette réduction, du coefficient de dilatation des gaz donné par Gay-Lussac; aujourd'hui que, grâce aux travaux de M. Regnault, nous possédons le nombre exact, il est nécessaire de reprendre cette réduction. C'est ce que

MM. Bravais et Martins ont fait les premiers; mais ils ont souvent laissé de côté un autre élément de la question, l'humidité de l'air, faute de documents précis laissés par les anciens observateurs. Cependant, en recourant aux Mémoires originaux et grâce aux progrès de la Météorologie moderne, on peut le plus souvent trouver des indications suffisantes pour combler très-approximativement cette lacune. J'ai donc cru utile, même après le travail de MM. Bravais et Martins, de reprendre la discussion des expériences les plus recommandables.

1° *Expériences de l'ancienne Académie des Sciences* (1). — Les seules observations qui puissent servir sont celles-ci :

Le 14 mars « la pluie continuait toujours d'une vivacité extraordinaire », la moyenne de deux coups réciproques (à trente-cinq minutes d'intervalle) a donné $1^m 8^s$ pour le temps que le son mettait à parcourir les 11756 toises qui séparent l'Observatoire de Montlhéry. Vitesse, $172^T,882$.

Le 16 mars « ciel serein, vent médiocre, perpendiculaire », la moyenne de deux coups réciproques entre les mêmes stations a donné $1^m 8^s,25$. Vitesse, $172^T,249$.

A la fin du Mémoire on dit seulement d'une manière vague que la température fut toujours, pendant les expériences, entre le 4e et le 6e degré au-dessus de la congélation. Nous supposerons que la température la plus élevée est relative au 14 mars, où il pleuvait abondamment.

La vitesse à zéro V_0 dans l'air sec se calcule, comme on sait, par la formule

$$V_0 = V_t \frac{\sqrt{1 - 0,38\,K}}{\sqrt{1 + 0,00366\,t}},$$

dans laquelle

V_t est la vitesse observée.

0,38 est la différence des densités de l'air sec et de la vapeur d'eau.

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1738, p. 141.

K est le rapport entre la tension de la vapeur d'eau contenue dans l'air au moment de l'expérience et la pression barométrique.

0,00366 est le coefficient de dilatation de l'air donné par M. Regnault.

t est la température au moment de l'expérience.

Pour le 14 mars, nous avons pris $t = 6$ degrés Réaumur ou $7^{\circ},5$ du thermomètre centigrade. Vu la pluie qui, dit la relation, « continuait toujours d'une vivacité extraordinaire », il y a lieu de supposer que l'air était complétement saturé. D'après la table de M. Regnault, la force élastique maximum de la vapeur d'eau à la température de $7^{\circ},5$ est de $7^{mm},75$.

Quant à la pression barométrique, il est dit seulement que le 16 mars elle était de $27^{p},11^{l}$, et qu'elle n'avait varié que de 8 lignes pendant toute la durée des expériences. Il est donc probable que, le 14 mars, jour de pluie, elle était la plus basse, soit de $27^{p}\,3^{l}$ ou en nombre rond, 740 millimètres; la petite incertitude qui peut régner sur ce nombre n'influe d'ailleurs pas sensiblement sur le résultat.

$$K = \frac{7,75}{740} = 0,0105.$$

On a alors

$$\sqrt{1 - 0,38 \times 0,0105} = \sqrt{1 - 0,0040} = 0,9980.$$

En achevant le calcul, on trouve, pour le résultat du 14 mars ramené à l'air sec et à zéro,

$$V_0 = 172^{T},882\,\frac{0,998}{\sqrt{1,02745}} = 170^{T},215.$$

Pour le 16 mars, nous prendrons $t = 4$ degrés Réaumur ou 5 degrés centigrades. Nous avons vu que la pression barométrique était ce jour-là de $27^{p}\,11^{l}$, ou 755 millimètres. La tension maximum de la vapeur d'eau à 5 de-

grés est, d'après M. Regnault, $6^{mm},53$. Nous ne nous éloignerons sans doute pas beaucoup de la vérité en supposant que, le 16 mars, à 10 heures du soir, lorsqu'il était tombé beaucoup de pluie les jours précédents, l'état hygrométrique de l'air dût être représenté par 0,75. Cela donne alors, pour la valeur de K,

$$\frac{6,53 \times 0,75}{755} = 0,0065.$$

En achevant les calculs on trouve, pour le résultat déduit des expériences du 16 mars,

$$V_0 = 172^{T},249 \frac{\sqrt{0,99753}}{\sqrt{1,0183}} = 170^{T},475.$$

La moyenne des deux déterminations donne

$$170^{T},345 = 332^{m}.$$

Il est bon de rappeler que d'après le compte rendu de ces expériences, l'incertitude sur la mesure du temps ne devait pas dépasser $\frac{1}{2}$ seconde, c'est-à-dire environ $\frac{1}{140}$ du temps total. Cette incertitude sur le temps se traduirait sur la valeur de la vitesse par plus de 2 mètres.

2° *Expériences de Benzenberg* (1). — Benzenberg opéra près de Dusseldorff, entre deux stations éloignées de 27927 pieds de Paris. Les coups n'étaient pas réciproques. Il se servait d'une montre à arrêt et à tierces de Pfaffius, dont il avait étudié la marche.

Voici, d'après Benzenberg lui-même, celles de ses expériences qui doivent inspirer le plus de confiance ; elles sont résumées dans le tableau suivant :

(1) Über die Geschwingdigkeit des Schalls bey hohen Temperaturen (*Gilbert's Annalen des Physik*, t. XLII, p. 1, année 1812).

On trouve une analyse du travail de Benzenberg dans la thèse *de Celeritate soni*, de Van Rees ; *Trajecti ad Rhenum*, 1819.

DATE.	TEMPÉRATURE en degrés centigrades.	NOMBRE des coups.	DURÉE moyenne.	VITESSE DU SON à la température indiquée, en pieds.	en mètres.	VITESSE réduite à zéro et à l'air sec.
3 déc. 1809.	$1^{\circ},9$	26	$27^{s},062$	$1031^{p},9$	$335^{m},20$	$333^{m},70$
8 juin 1811.	28,4	18	25,857	1080,0	350,78	332,33
Id.	28	12	25,866	1079,7		

Voici les éléments que j'ai adoptés pour les corrections.

Pour le 3 décembre, par un temps calme, à la température de $1^{\circ},9$, le degré d'humidité devait être très-élevé; je l'ai pris égal à 0,8. La tension maximum de la vapeur d'eau à $1^{\circ},9$ est $5^{mm},27$. J'ai supposé la hauteur du baromètre égale à 760 millimètres. On a

$$K = \frac{5^{mm},27 \times 0,8}{760^{mm}} = \frac{4,2}{760} = 0,006.$$

Pour le 8 juin, j'ai pris pour degré d'humidité la fraction 0,7, qui est celle relative à ce mois, d'après la *Météorologie* de Kæmtz. La tension maximum de la vapeur d'eau, à $28^{\circ},2$, moyenne des températures, est $28^{mm},4$.

On a

$$K = \frac{28^{mm},4 \times 0,7}{760} = \frac{19,9}{760} = 0,0262.$$

Au point de vue de la température, les expériences faites le plus près de zéro sont celles qui doivent inspirer le plus de confiance, car une température de 28 degrés peut être entachée de fortes erreurs tant par la difficulté inhérente à la mesure de la température de l'air, que par l'imperfection des thermomètres à l'époque de ces expériences. Néanmoins, comme les températures élevées sont sujettes à pécher par excès et les températures basses par défaut; comme

de plus les coups n'étaient pas réciproques, quoique le temps fût apprécié très-calme par Benzenberg, le plus prudent serait peut-être d'adopter la moyenne entre les deux nombres ci-dessus pour résultat définitif des expériences de Benzenberg. Cependant je les ferai figurer séparément dans le tableau ci-après, afin de pouvoir apprécier si quelque rapprochement peut être fait entre des expériences faites à des températures élevées.

3° *Expériences de Goldingham* (1). — Goldingham, astronome à Madras, observa plus de huit cents coups de canon tirés les uns du fort Saint-Georges, les autres du mont Saint-Thomas. Celles de ces déterminations qui méritent le plus de confiance comme ayant été faites par un temps parfaitement calme, sont résumées par Goldingham dans le tableau que voici, qui donne les moyennes.

STATIONS où les coups étaient tirés.	DISTANCES au lieu de l'observation. (*)	INDICATIONS MOYENNES du baromètre. (**)	du thermomètre. (***)	de l'hygromètre. (****)	DURÉE moyenne du parcours.	VITESSE du son. (*)
	P	p	o	o	s	P
Mont St-Thomas	29547,0	29,990	83,95	20,31	25,712	1149,2
Fort St-Georges..	13932,3	30,111	79,3	11,85	12,313	1131,5

(*) En pieds anglais. (***) De Fahrenheit.
(**) En pouces anglais. (****) C'était l'hygromètre de Saussure.

Les hauteurs barométriques et les températures étant peu différentes dans ces deux séries, et les degrés d'humidité, quoique assez différents, étant peu élevés, nous pouvons, sans erreur sensible, prendre les moyennes de toutes les indications contenues dans ce tableau. J'ai transformé les données de l'hygromètre de Saussure en prenant une

(1) *Transactions philosophiques*, 1823, p. 96.

moyenne par à peu près entre les observations faites par M. Regnault sur la comparaison de l'hygromètre à cheveu et celles dues à divers observateurs, et rapportées dans la *Météorologie* de Kæmtz. L'incertitude qui peut subsister n'a d'ailleurs qu'une faible importance dans ce cas-ci.

Toutes les conversions de mesure et réductions effectuées, on trouve le résultat que voici :

PRESSION baro-métrique.	TEMPÉRATURE.	DEGRÉ d'humidité.	VITESSE du son.	VITESSE DU SON réduite à zéro et à l'air sec.
763^{mm}	$27^{o},56$	0,075	$347^{m},57$	$331^{m},10$

La tension maximum de la vapeur d'eau à $27^{o},56$ est $27^{mm},4$. On avait donc

$$K = \frac{27^{mm},4 \times 0,075}{763^{mm}} = 0,0027.$$

4° *Expériences du Bureau des Longitudes* (1). — Les seuls coups qui fussent réciproques, au nombre de quatorze, furent ceux du 21 juin 1822, au soir. Voici les résultats moyens des observations de ce jour :

DISTANCE des stations.	DURÉE du parcours.	BAROMÈTRE.	THERMO-MÈTRE.	HYGRO-MÈTRE.	VITESSE du son dans les conditions de l'expérience (*)
$18612^{m},52$	$54^{s},6$	$756^{mm},4$	$15^{o},9$	72°	$340^{m},88$

(*) Et sans faire la correction de l'humidité de l'air.

A $15^{o},9$, la tension maximum de la vapeur d'eau est $13^{mm},45$.

(1) *Connaissance des Temps* pour 1825.

Le degré d'humidité correspondant au 72e degré de l'hygromètre à cheveu ne peut être fixé que d'une manière un peu arbitraire : nous lui donnerons pour valeur 0,65. On aura donc

$$K = \frac{13,^{mm}45 \times 0,65}{756^{mm},4} = 0,0116.$$

En corrigeant le résultat au moyen de ce nombre et du nouveau coefficient de dilatation de l'air, on trouve, pour la vitesse réduite à zéro et à l'air sec, 330^m,644.

5° *Expériences de MM. Moll et Van Beck* (1). — Les conditions, d'ailleurs très-favorables, de cette série d'expériences sont complétement discutées par MM. Bravais et Martins dans leur Mémoire; nous y renvoyons le lecteur, et nous leur empruntons le nombre 332^m, 25 représentant la vitesse du son réduite à zéro et à l'air sec (avec le coefficient de M. Regnault), telle qu'elle résulte de l'observation de trente-six coups réciproques observés les 27 et 28 juin 1822. Ajoutons seulement que les températures moyennes de ces deux jours furent 11°,16 et 11°,21 avec une différence de 1 degré seulement entre les deux stations. On avait observé l'hygromètre de Daniell.

6° *Expériences de MM. Stampfer et de Myrbach.* — J'emprunte encore à MM. Bravais et Martins les conditions de la détermination faite par les deux savants autrichiens. La température était de 9°,4 ; si l'on ne tient pas compte de l'humidité de l'air et que l'on ramène la vitesse à zéro avec le nouveau coefficient, on trouve 332^m,96. L'hygromètre n'avait pas été observé, mais on suppose pour l'humidité relative la valeur moyenne 0,75 (observée dans des circonstances analogues) (2); on trouve, pour la vitesse dans l'air sec à zéro, 332^m,44.

A 9°,4 la tension de la vapeur d'eau est 8^{mm},8; on a

(1) *Philosophical Transactions*, année 1824, p. 424.
(2) *Météorologie* de Kæmtz, p. 82.

alors

$$K = \frac{8^{mm},8 \times 0,75}{760^{mm}} = 0,0087.$$

7° *Expériences de MM. Bravais et Martins* (1). — Ces habiles observateurs, opérant dans des conditions favorables et s'entourant de toutes les précautions que comporte la science moderne, ont trouvé, pour la vitesse du son réduite à zéro et à l'air sec, $322^{m},37$. Leurs expériences furent faites à la température moyenne de $8°,17$.

Nous venons de relater celles d'entre les mesures directes de la vitesse du son qui paraissent devoir offrir le plus de garanties d'exactitude. De toutes les mesures indirectes, celles qui ont été faites dans les meilleures conditions sont celles de M. Wertheim (2). Cependant cet observateur avait surtout pour but de vérifier l'exactitude de la correction qu'il proposait pour les tuyaux, et non une mesure absolue de la vitesse du son. Aussi les différentes déterminations contenues dans son Mémoire offrent-elles des divergences assez considérables; lui-même donne son procédé comme susceptible d'une précision d'environ $\frac{1}{100}$ seulement. Nous laisserons donc de côté le chiffre qu'on peut déduire de ses expériences, nous ferons seulement remarquer qu'il s'approche beaucoup de 330 mètres.

Pour rechercher quelle peut être la cause des divergences assez notables qui existent entre les chiffres rapportés plus haut, il m'a paru utile de les rapprocher les uns des autres dans le tableau que voici :

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XIII, p. 3 (1845).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXIII, p. 434 (1848). Le tableau des expériences faites sur l'air se trouve pages 454-55.

DATES.	NOMS des observateurs.	TEMPÉRATURES moyennes auxquelles les déterminations ont été faites.	VITESSE DU SON réduite à zéro et à l'air sec.
1738	Académie des Sciences ..	5°,25	332m
1811	Benzenberg.............	1,9 28,2	333,70 332,33
1821	Goldingham............	27,6	331,10
1822	Bureau des Longitudes...	16	330,644
	Moll et Van Beeck.......	11,2	332,25
	Stampfer et de Myrbach.	9,4	332,44
1844	Bravais et Martins......	8,2	332,37

La première impression qui résulte de l'inspection de ce tableau est évidemment que la vitesse du son ne doit guère différer de 332 mètres par seconde à zéro et dans l'air sec, car, sur les huit nombres que renferme la dernière colonne, cinq sont compris entre 332 mètres et 332m, 64, le plus grand écart ne se trouvant être que $\frac{1}{600}$ du nombre moyen. Les trois dernières observations, celles qui doivent avoir le plus de poids en raison de leur date plus rapprochée, de l'habileté des observateurs, des moyens dont ils disposaient, offrent un accord encore plus imposant, puisque les trois nombres sont compris entre 332m, 25 et 332m, 44, c'est-à-dire que les extrêmes ne diffèrent que de $\frac{1}{2000}$ de la valeur moyenne. Il est vrai que ces trois dernières déterminations ont été faites à des températures peu différentes les unes des autres, à savoir : 8 degrés, 9 degrés et 11 degrés. Mais, d'un autre côté, la divergence des résultats ne paraît pas due à quelque influence inconnue de la température, car nous voyons une détermination de Benzenberg faire déduire une vitesse plus grande d'observations faites à une température beaucoup moindre (333m, 7 d'expériences faites à 1°, 9), tandis que les déterminations de Goldin-

gham (331^{m},10 d'expériences faites à 27°,6), et du Bureau des Longitudes (330^{m},644 d'expériences faites à 16 degrés) donnent des vitesses considérablement moindres déduites d'expériences faites à des températures supérieures.

Si, d'un autre côté, nous considérons le nombre considérable d'observations dont ces déterminations, surtout celles de Goldingham, sont les résultats, et l'habileté consommée des observateurs qui étaient généralement des astronomes, on ne peut attribuer les différences à des erreurs d'observation proprement dites. Pour mon compte je suis porté à croire que les divergences proviennent d'une autre cause qui n'a pas encore été signalée, que je sache, et qui tiendrait à l'estimation de la température du chemin réellement parcouru par le son; on a toujours admis que ce chemin était la ligne droite qui joignait le point de départ au point d'arrivée et que la température était la moyenne entre celles de ces deux stations, mais je me propose de montrer qu'il n'en saurait généralement être ainsi.

Remarquons d'abord que les observateurs ont toujours placé les stations extrêmes sur des éminences, des collines, des montagnes, ce qui est évidemment une mauvaise condition pour avoir une connaissance exacte de la température des couches d'air que le son doit traverser. On sait en effet, aujourd'hui, à n'en pas douter, que ce n'est pas la même chose, au point de vue de la température, de s'élever dans l'atmosphère en suivant le relief du terrain, ou bien au bout d'un mat ou en aérostat. M. Babinet, dans son étude sur la réfraction terrestre, M. Becquerel, dans ses expériences sur la température de l'air, sont arrivés, chacun de leur côté, à cette conclusion qu'il devait y avoir, surtout la nuit, un maximum de température de l'air à une hauteur comprise entre 20 et 30 mètres, et très-probablement à une hauteur plus grande, suivant les circonstances climatériques et les influences locales. Dans les ascensions aérostatiques nocturnes, exécutées dans ces dernières an-

nées en Angleterre par M. Glaisher, cet observateur a mis en lumière l'irrégularité de la distribution de la température dans l'atmosphère; j'emprunte à une relation d'une de ces ascensions les nombres que voici (1) :

Hauteurs.	Température de l'air.
Surface du sol	7°,5
92^m	La diminution commence seulement à devenir sensible.
457	4,4
914	2,7
1311	0,5
1981	2,7
2286	4,4
2591	2,7
2682	1,1

On peut juger, d'après ces nombres, quelles erreurs on peut commettre quand, entre deux stations inégalement élevées (1364 mètres de différence dans les expériences de MM. Stampfer et de Myrbach, 2079 mètres dans celles de MM. Bravais et Martins), on suppose un décroissement uniforme ou seulement régulier de la température.

Le fait d'un maximum de température à quelque distance de la surface du sol a été signalé, avons-nous dit, par plusieurs savants : M. Babinet en trouve la preuve dans l'étude de la réfraction terrestre; M. Martins, M. Becquerel, en ont constaté l'existence dans leurs observations. La différence entre ce maximum et la température de l'air à la surface du sol dépend d'une foule de circonstances locales et météorologiques qui la rendent sans doute très-variable, mais il n'est pas douteux qu'elle ne puisse atteindre plusieurs degrés. Or, pour 1 degré de température, la vitesse du son variant, à très-peu près, de $0^m,62$, il suffirait d'une inexactitude de moins de 3 degrés dans l'évaluation de la

(1) *Les Mondes*, t. VII.

température de l'air pour combler la plus grande partie de la différence qui existe entre le résultat le plus bas ($330^m,64$, Arago) et les résultats qui oscillent autour de $332^m,30$.

Il arrivera donc que le plus souvent on aura estimé trop bas la température des couches que l'on suppose parcourues par l'ébranlement. A la vérité, la trajectoire de cet ébranlement différera plus ou moins de la ligne droite qui joint les deux stations; et l'erreur qui en résulte sur l'estimation du chemin réellement parcouru viendra compenser en partie celle sur l'estimation de la température; mais cette dernière erreur sera prédominante, et cela d'autant plus que la variation de température avec la hauteur sera plus rapide.

II.

Quoi qu'il en soit de la cause inconnue des divergences qui existent entre les résultats obtenus jusqu'ici et quand même ces divergences n'existeraient pas, il me semble que, d'après ce qui précède, on peut être autorisé à penser que les déterminations faites jusqu'ici en air libre doivent très-probablement donner un résultat trop fort, parce que la température ayant dû être estimée trop basse, la réduction à zéro se sera trouvée trop faible.

Comme on va le voir, la méthode expérimentale que j'ai instituée avait pour objet de détruire cette incertitude relative à la température, en permettant d'opérer sur une masse d'air d'une faible longueur. Le principe en est extrêmement simple : placer à une distance peu considérable l'une de l'autre deux membranes disposées de telle sorte qu'une onde sonore excitée dans l'atmosphère, en les dérangeant successivement de leur position d'équilibre, détermine la rupture d'un courant électrique parcourant un appareil d'induction dont l'étincelle viendra laisser sa trace sur un chronoscope disposé à cet effet. En employant des membranes de gutta-percha excessivement minces, telles que

celles qu'on trouve toutes préparées dans le commerce pour la fabrication des fleurs artificielles, tendues sur un cercle de 25 à 30 centimètres de diamètre, j'ai reconnu qu'on pouvait rendre sensible, à 100 mètres et au delà, l'ébranlement produit en rase campagne par la détonation d'une arme à feu. A l'époque des expériences qui font l'objet de ce Mémoire, j'avais installé deux de ces membranes et les avais mises en relation avec un appareil chronocsopique dont il sera question plus bas. Mais je ne pus, à mon grand regret, rencontrer un instant où l'atmosphère fût dans un calme assez parfait pour me permettre de faire la détermination de la vitesse du son dans ces circonstances; je ne doute pas cependant qu'en épiant avec suffisamment de patience les moments où l'atmosphère se trouve dans un calme absolument parfait, on ne puisse arriver à les rencontrer.

En attendant, je me suis efforcé de résoudre la question que voici :

Déterminer, sans le secours de l'oreille, la vitesse de propagation d'un ébranlement solitaire dans une masse gazeuse privée d'humidité, d'une température exactement connue, renfermée dans un tuyau cylindrique dont la longueur soit parcourue en une fraction de seconde.

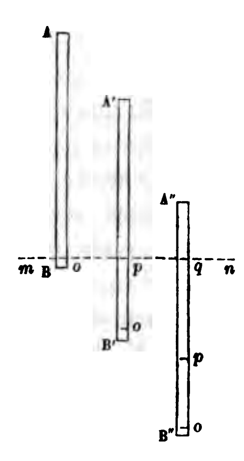
Mes expériences n'ont porté que sur l'air, mais ma méthode expérimentale peut, comme on le verra, s'appliquer indistinctement à toute espèce de fluide élastique, et même à des colonnes liquides ou solides. Je me suis d'ailleurs servi de procédés chronoscopiques entièrement nouveaux et qui permettent d'atteindre à une grande précision.

Le principe de cette méthode consiste dans l'emploi d'un tuyau d'une certaine longueur, fermé à ses extrémités par des membranes très-minces de caoutchouc. Un ébranlement communiqué à l'une de ces membranes se transmet à l'autre par l'intermédiaire du gaz contenu dans le tuyau. Des appareils accessoires ont pour objet de faire en sorte que le mouvement de chacune de ces membranes inscrive

un point sur un corps tombant librement. Les lois de la chute des corps permettent de calculer l'intervalle de temps qui a séparé les impressions de ces deux marques.

Description de l'appareil chronoscopique.

Je me suis proposé de construire un chronoscope qui pût joindre à une grande sensibilité la faculté d'être constamment prêt à fonctionner d'une manière toujours identique à elle-même, sans qu'on fût obligé de recourir à la comparaison avec une horloge, ni d'étudier si le mouvement est bien uniforme, précautions nécessaires quand on se sert d'appareils mus par des mécanismes dans lesquels il existe des causes variables de perturbation. Mon chronoscope est en principe la plus simple de toutes les machines : un corps abandonné librement à l'action de la pesanteur.



Concevons une règle AB maintenue d'abord immobile dans une certaine position. Par un moyen quelconque marquons-y un premier point de repère *o* situé sur une certaine droite idéale *mn*. Abandonnons notre règle à l'action de la pesanteur, et imaginons qu'au commencement du phénomène dont nous voulons chercher la durée il y ait

une trace marquée sur la règle au point *p* qui appartient en ce moment à la droite *mn*; marquons de même un point *q* correspondant à la fin du phénomène.

Si nous connaissons la loi de la chute de la règle, nous pouvons déduire de la longueur *op* l'époque *t* à laquelle le phénomène a commencé; *oq* nous fera de même connaître l'époque $t + x$ à laquelle il a fini; nous pouvons donc connaître la durée *x* du phénomène.

Je crois avoir réalisé pour la première fois (1) un chronoscope fondé sur ce principe; voici les dispositions adoptées.

La règle dont je me suis servi a $2^{m},80$ de longueur; c'est un prisme ayant pour base un carré de 5 centimètres de côté. Elle est formée de deux épaisseurs de chêne de Hollande parfaitement sec, collées l'une sur l'autre avec le plus grand soin, de manière à contrarier les mouvements du bois si quelque cause tendait à le faire travailler. Après avoir été parfaitement dressée, elle avait été imbibée d'une huile siccative, et enfin vernie au tampon. Le succès de cette disposition a été aussi parfait qu'on pouvait le désirer, car la règle a pu passer près d'un an dans une fosse creusée au milieu d'un jardin sans avoir éprouvé de la part de l'humidité aucune déformation sensible (2).

Deux des faces de cette règle sont évidées comme le montre la *fig.* 2, *Pl. II*, qui en représente une coupe transversale; sur ces deux faces évidées sont appliquées deux lames de maillechort M et M' de 1 millimètre d'épaisseur environ. L'une de ces lames porte une division en millimètres, l'autre est destinée à faire contre-poids à la première. Ces deux lames sont rappelées l'une à l'autre par de petits boulons *bb'*, *bb'* (*b*, *b*... sur la *fig.* 1 de la *Pl. II*)

---

(1) Ma première communication sur ce sujet a été faite à l'Académie le 27 octobre 1862 (voir *Comptes rendus*, t. LV, p. 239).

(2) Je dois remercier de cet heureux résultat mon cousin et ami M. Wolff, directeur de la fabrique de pianos Pleyel-Wolff et Ce, qui avait bien voulu me faire préparer cette règle avec les bois choisis et parfaitements secs qu'on met seuls en œuvre dans son établissement.

placés de décimètre en décimètre, qui traversent la règle de bois dans des trous d'un diamètre beaucoup plus grand que le leur, afin de permettre aux lames métalliques de se dilater librement.

A leur partie inférieure, les lames sont attachées par deux boulons B, B (*fig.* 1, *Pl. II*), beaucoup plus forts que les précédents, entrant à frottement dans le bois, mais dont les têtes ne doivent pas serrer sur les lames; ils traversent celles-ci dans des trous très-libres et même notablement allongés dans le sens de la longueur des lames. A la partie supérieure, chacune des lames est attachée à une traverse métallique *tt*; cette traverse est rappelée vers la partie supérieure par des vis V, V dont les têtes reposent sur des ressorts à boudin *r*, *r*, qui portent sur une plaque PP, fixée elle-même au moyen d'une chape à l'extrémité de la règle de bois.

Cette disposition, qui au premier abord peut paraître un peu compliquée, a été reconnue nécessaire après de nombreuses expériences, et est le résultat de modifications successives. Elle a pour objet : 1° d'équilibrer les tractions des lames métalliques de part et d'autre de la règle de bois, afin que celle-ci reste toujours bien droite; 2° d'obliger les lames de maillechort à rester toujours exactement appliquées à la règle, malgré la différence des dilatations du métal et du bois; 3° enfin et surtout, d'empêcher toute déformation des lames résultant de leur inertie au moment où tout ce système se trouve assez brusquement arrêté dans sa chute. L'effet d'un tel arrêt sur le système de la règle et des lames est assez facile à comprendre pour que je ne l'analyse pas dans ses détails; je ferai seulement remarquer qu'il est de la plus grande importance que les boulons B, B ne serrent pas sur les lames et que les trous par lesquels celles-ci leur livrent passage soient allongés de plusieurs millimètres dans le sens de la hauteur. On conçoit en effet qu'au moment du choc les lames continuent à descendre d'une certaine quantité quand déjà la règle est arrêtée; la partie inférieure de

ces lames se déplace donc de tout leur allongement élastique et de toute la course dont cèdent les ressorts *r*, *r* placés à l'extrémité supérieure. Si en ce moment les lames rencontraient quelque obstacle à leur partie inférieure, elles seraient obligées de s'infléchir, et au bout d'un certain nombre de coups, il en résulterait une déformation permanente qui aurait de nombreux inconvénients.

A sa partie inférieure la règle est lestée par une masse de fonte F, de forme cylindrique, pesant avec ses accessoires $24^{kil},5$. Voici comment elle est reliée à cette masse : celle-ci porte un plateau en fer sur lequel sont fixés deux montants I, I en même métal, de 35 centimètres de longueur environ, terminés chacun par un œil; ces deux montants embrassent la règle sur laquelle ils sont rappelés par un fort boulon $B_1B'_1$. Deux vis à tête carrée, dont l'une se voit en *h*, taraudées dans de petites bornes fixées au plateau, portent sur les deux faces antérieure et postérieure de la règle, qu'elles ont pour objet de faire mouvoir autour du boulon $B_1B'_1$, comme axe. Deux autres vis K, K taraudées dans la partie inférieure des montants et portant sur les faces latérales de la règle, permettent d'incliner légèrement celle-ci dans un sens ou dans l'autre. Au moyen de cette disposition, on arrive à faire coïncider l'axe de figure de la règle avec celui de la masse qui sert à la lester. Pour vérifier qu'il en est ainsi, on place celle-ci sur une petite plate-forme pouvant tourner autour d'un axe perpendiculaire à son plan; on centre la masse F sur cette plate-forme, et en faisant tourner celle-ci, on s'assure que le centre de figure de l'extrémité supérieure de la règle ne subit aucun déplacement pendant ce mouvement de rotation; sinon on manœuvre les vis *h* et K jusqu'à ce que ce résultat soit atteint.

La masse F est percée d'un trou, cylindrique dans la plus grande partie de sa longueur et présentant une embouchure évasée à sa partie inférieure. Voici dans quel but.

Lorsque la règle est arrivée au bas de sa course, il s'agit de la recevoir de manière à l'arrêter sans détruire trop brusquement sa vitesse acquise, afin d'éviter des chocs qui disloqueraient rapidement tout le système. A cet effet, la masse F est reçue par l'appareil représenté *fig.* 5, *Pl. II*. Un plateau en fonte DD porte en son centre une sorte de mamelon EE très-allongé et légèrement effilé, qui est destiné à être coiffé par la cavité ménagée dans la masse F; *cc* est une rondelle de caoutchouc vulcanisé, de 15 millimètres environ d'épaisseur, qui commence par amortir le choc entre la masse et le plateau. D'autre part, celui-ci est monté sur un arbre en fer vertical GG. Cet arbre peut se mouvoir à frottement doux au travers d'un cadre en fer HHHH, fixé sur un fort billot de bois qui est lui-même scellé dans le sol. La longueur de l'arbre est telle, qu'il peut fournir une course de 15 centimètres environ. La destruction de la force vive acquise par la masse F dans sa chute est obtenue par sa transformation en chaleur résultant du frottement de l'arbre GG dans un coussinet de bois représenté en C; ce coussinet est formé de deux parties, dont on règle le serrage au moyen de deux boulons à clef *ss*. La main acquiert bientôt le sentiment du serrage convenable, et on reconnaît que celui-ci a été tel lorsque, après le choc, l'arbre en fer s'arrête un peu avant l'extrémité de sa course.

Grâce à la disposition qui vient d'être décrite, on voit la règle, lâchée d'une hauteur de plus de 3 mètres, s'arrêter presque moelleusement, sans aucune oscillation ni vibration notable, et tout l'appareil a pu résister sans aucune détérioration à plus de *douze cents* chutes de ce genre.

De quelque manière qu'on veuille utiliser le mouvement de cette règle, que le pointage soit mécanique ou électrique, elle doit pouvoir parcourir un chemin égal à sa longueur sans oscillation ni déviation sensible. Pour arriver à ce résultat, diverses conditions sont à remplir. La première est que les axes de figure de la règle et de la masse

se confondent aussi exactement que possible; la seconde, que toute la matière dont se compose le système soit symétriquement distribuée par rapport à cet axe commun; la troisième, que le centre de suspension se trouve situé sur ce même axe; la quatrième enfin, qu'au moment où la règle est abandonnée à l'action de la pesanteur elle se trouve dans un repos parfait, et par conséquent que la manœuvre même qui a pour objet de la mettre en liberté ne lui imprime aucune oscillation.

Ce n'est pas tout : il faut encore, pour la précision des indications de l'appareil, que le mouvement dû à l'action de la pesanteur commence bien exactement à partir de la position apparente de repos, en un mot que pendant les premiers instants de sa chute, la règle ne soit soumise à aucune action accélératrice ou retardatrice de la part du mécanisme destiné à la mettre en liberté.

Les dispositions précédemment décrites permettent, comme on a pu le voir, de satisfaire aux deux premières conditions; voici comment j'ai fait en sorte de satisfaire à toutes les autres :

Le système de la règle (*fig.* 1, *Pl. II*) est suspendu par un fil de fer *f*, non recuit, de 1 millimètre de diamètre. Ce fil de fer se rattache à la règle au moyen d'une pince Q; le détail de cette pince est représenté *fig.* 3, *Pl. II*. Elle se compose d'un cylindre d'acier fendu dans sa partie supérieure suivant un plan diamétral, largement évidé dans sa partie inférieure; le fil de fer s'engage entre les deux moitiés de ce cylindre en suivant deux rainures pratiquées dans ce but; le serrage se fait au moyen d'une sorte de bague en acier et d'une vis *v*. La pince Q peut tourner à frottement doux dans la plaque PP. Cette liberté de la pince est utile pour régler exactement l'orientation de la face de la règle sur laquelle on pointe, ce qui ne peut se faire commodément que lorsque tout est en place.

Par son autre bout, le fil *f* traverse une pièce métal-

lique T (*fig.* 1, *Pl. II*) percée d'un trou assez juste, destiné seulement à centrer tout le système. Cette pièce T fait corps avec une plaque de fer bien horizontale SS. Au sortir de là, le fil *f* est saisi par une pince N, formée simplement de deux mâchoires réunies par deux vis. Cette pince est située à l'extrémité d'un levier L, dont nous verrons plus bas la fonction.

Pour mettre la règle en liberté on coupe le fil *f* au moyen d'un couteau *g* (*fig.* 4, *Pl. II*) et d'une enclume *e*. Ce couteau est mû horizontalement par un mécanisme de glissière dont les détails n'ont pas été représentés pour ne pas compliquer les figures. Le mouvement de ce mécanisme est déterminé par celui du levier R (*fig.* 1, *Pl. II*), lequel fait corps avec la rainure excentrique *u*; une tige, dont le mouvement est déterminé par la rainure, entraîne l'équipage qui porte le couteau. Celui-ci a la forme d'un angle dièdre tellement placé, que l'une de ses faces est horizontale; de cette façon le fil peut être pénétré par le tranchant sans que la règle descende par ce fait d'une quantité appréciable. Mais au moment où l'entaille faite dans le fil est assez profonde, celui-ci se rompt. Le plus ou moins de rapidité avec laquelle le couteau vient mordre le fil ne peut donc avoir aucune influence sur le mouvement du système qu'on abandonne à lui-même; cette opération ne peut non plus communiquer à la règle aucun déplacement latéral.

Cette règle de 3 mètres de longueur, lestée par un poids de 25 kilogrammes, suspendue par un fil d'un petit diamètre, forme un véritable pendule dont les oscillations sont des plus lentes à s'éteindre. Or, il ne faut pas perdre de vue qu'au moment du départ notre règle doit être dans un état parfait de repos, si nous voulons qu'en tombant elle n'éprouve que de très-faibles déviations, inférieures, par exemple, à 1 millimètre.

A cet effet la masse F est emprisonnée entre quatre vis (d'ivoire ou de caoutchouc durci) *a*, *a*, *a*, *a* (*fig.* 1 et

1 *bis*, *Pl. II*) qui réduisent ses oscillations à quelques dixièmes seulement de millimètre. Ces vis sont portées par deux quarts de cercle qui peuvent, à un moment donné, s'écarter par un mouvement de débrayage qu'il est facile de comprendre à l'inspection des figures. Ce débrayage est commandé par le levier *m*.

L'ouverture du débrayage et la section du fil *f* sont deux opérations simultanées; à cet effet, l'arbre du mécanisme de débrayage entraîne un bouton excentrique *d*, auquel est attachée une chaîne dont l'autre extrémité est fixée en *c* au levier R dont le mouvement entraîne celui du couteau qui guillotine le fil.

La description de l'appareil chronoscopique est maintenant complète; il nous reste à indiquer le mode de pointage employé et la manière dont on peut mettre ce chronoscope en relation avec les appareils destinés à produire le phénomène dont on veut mesurer la durée.

Du mode de pointage.

J'ai exposé dans une autre publication (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 839, décembre 1862) comment j'avais été amené à rejeter les divers procédés proposés jusque-là pour l'emploi de l'étincelle d'induction comme moyen de pointage, et à y substituer l'impression que laisse cette étincelle lorsqu'elle éclate sur une surface d'argent soumise au préalable à l'action de la vapeur d'iode.

On sait que l'étincelle d'induction se compose de deux parties distinctes, l'une est le trait brillant, instantané, auquel on donne le nom de *trait de feu*, l'autre est le flux relativement obscur, diffus et d'une durée assez considérable, auquel on donne le nom d'*atmosphère* ou de *flamme*. En observant avec une lunette l'étincelle tombant d'une distance de 3 à 4 millimètres sur une surface plane animée d'une vitesse de 4 à 5 mètres par seconde, je me suis assuré que le trait de

feu n'est pas sensiblement dérangé par la couche d'air qui participe du mouvement de la surface. Les courants d'air humide sont seuls capables de déranger le trait de feu de son chemin rectiligne. Quand l'étincelle d'induction frappe une plaque d'argent iodurée en mouvement, elle y trace une traînée bleuâtre parfaitement apparente et déterminée. Vers le sommet de cette traînée on remarque un petit point, rappelant par sa position celle du noyau des comètes; c'est la place où est venu frapper le trait de feu. Vu à la loupe, c'est un point blanc bordé de noir; il est évident qu'en cet endroit l'iodure d'argent a été réduit ou volatilisé par l'élévation de la température. Vu les petites dimensions de ce point, on peut prétendre à une grande précision dans les lectures.

Si on examine la traînée, on trouve qu'elle entoure le point précité comme une auréole, qu'elle se prolonge plus ou moins loin suivant la vitesse du mouvement de la plaque et suivant les conditions dans lesquelles se trouve l'appareil d'induction. J'ai fait à ce sujet un grand nombre d'observations curieuses, que je réserve pour un travail spécial.

L'étincelle doit être amenée à la plaque par l'intermédiaire d'un fil très-fin de platine (1 à 2 dixièmes de millimètre) noyé dans un tube de verre que l'on a fondu sur l'extrémité du fil de platine et que, avec de l'émeri très-fin, on a ensuite usé jusqu'à faire apparaître le métal.

La position dans le circuit de la plaque impressionnable n'est d'ailleurs pas indifférente. On sait que dans les appareils d'induction dont la bobine de M. Ruhmkorff est le type, les deux extrémités du fil induit ne jouissent pas des mêmes propriétés : l'une, celle qui est intérieure, ne manifeste aucun phénomène de tension; l'extrémité extérieure, au contraire, en offre de très-marqués. On y peut d'ailleurs changer à volonté le sens du courant inducteur. J'ai reconnu que les apparences offertes par l'impression de l'étincelle sur la plaque d'argent ioduré ne dépendent que du

sens du courant, au moins pour les appareils de petite dimension, peu importe que le fil communique au côté de la tension ou à l'autre; pour un certain sens du courant, on a la trace bleuâtre avec le point caractéristique du trait de feu; pour l'autre sens, une trace jaunâtre, confuse, à peine visible.

Voici maintenant quelques détails sur la préparation de la surface.

Le mieux est d'employer une lame d'argent pur, ou au moins d'un plaqué dont le titre soit élevé. Mais quand par raison d'économie on est obligé d'avoir recours à un métal moins coûteux, tel que le laiton ou le maillechort, on peut cependant obtenir d'excellents résultats en argentant ces métaux au moment même avec les précautions que je vais décrire.

On commence par aviver la surface en la frottant avec un morceau de charbon de tilleul et de l'eau; on l'essuie avec un linge bien propre, et on la frotte avec un bouchon de liége sur lequel on a mis un peu d'une pâte composée de chlorure d'argent précipité mêlé d'un dixième de bitartrate de potasse finement pulvérisé (1). On frotte avec ce mélange pendant une minute ou deux, en ayant soin de ne pas le laisser sécher ou seulement trop s'épaissir, sans quoi l'argenture viendrait noire. On lave avec un linge trempé dans l'eau pure, on essuie avec un linge mouillé d'alcool, puis on sèche avec un peu de coton, et on achève en donnant un léger coup avec un morceau de peau de chamois recouverte d'un peu de rouge d'Angleterre. Une surface ainsi préparée ne le cède à une surface d'argent massif que par la durée du service; on ne peut en effet s'en servir plus de trois fois. Quand on veut seulement enlever les marques

(1) Le mieux est de préparer soi-même ce mélange, qui se conserve fort longtemps sans altération sensible, et surtout de rejeter d'une façon absolue les préparations toutes faites que l'on trouve dans le commerce : elles ne m'ont jamais donné que des résultats détestables.

des étincelles pour iodurer de nouveau, on nettoie légèrement avec de l'alcool et du rouge d'Angleterre.

Pour exposer aux vapeurs d'iode les parties argentées de la règle tout en conservant à celle-ci sa position verticale, je me servais d'une petite boîte en caoutchouc durci, de 7 centimètres de longueur sur $2^c,5$ de largeur et autant de profondeur, au fond de laquelle était placé un gâteau d'iode.

La préparation de ce gâteau d'iode exige un artifice particulier. On fait avec une feuille de platine relevée des quatre bords une petite cuvette de 6 à 7 millimètres de profondeur, et on la remplit de cristaux d'iode mélangés de filaments d'asbeste. On place cette petite cuvette sur une masse métallique aussi considérable et aussi froide que possible, on la couvre avec une très-mince feuille de platine sur laquelle on pose pendant quelques instants une lame de fer rougie au feu ; on retire celle-ci quand on voit de fortes vapeurs d'iode se dégager des bords de la cuvette; on remplace alors la lame de fer par un morceau de verre légèrement chauffé et on laisse refroidir. On trouve l'iode rassemblé au fond de la cuvette de platine en un gâteau assez compacte ; on n'a plus qu'à placer le tout au fond de la boîte, et à l'y arrêter par quelques fils de platine.

Cette boîte est tellement disposée, que les bords des bouts sont un peu plus bas que les bords latéraux; on peut alors, sans toucher la surface utile, la promener sur la règle, et on parvient ainsi à iodurer en une ou deux minutes, suivant la température, une longueur double de celle de la boîte.

On s'arrête à la couleur jaune-orangé. Cette couche s'altère à la lumière vive du jour, elle devient bleuâtre en présentant un aspect velouté; l'impression de l'étincelle cesse alors de s'y bien distinguer, mais on peut la conserver propre à l'expérience pendant plusieurs heures, rien qu'en diminuant l'intensité de la lumière au moyen de rideaux blancs un peu épais.

La *fig.* 6, *Pl. II*, rend compte de la disposition adoptée pour amener l'étincelle sur la face antérieure de la règle. Celle-ci se meut devant un équipage composé de deux galets de caoutchouc durci montés sur pointes, de manière à tourner avec une entière liberté; un fil de platine disposé au centre d'un tube de verre, comme nous l'avons expliqué plus haut, se trouve placé entre ces deux galets, qui ont pour mission de le protéger et d'empêcher tout contact avec la règle pendant les diverses manœuvres qu'il faut exécuter pour mettre celle-ci en place. Dans sa chute, la règle ne doit pas toucher les galets; si cet accident vient à se produire, l'extrême mobilité de ceux-ci fait qu'on en est averti par le mouvement qu'ils conservent quelques instants encore après le passage de la règle.

Le long de la face postérieure de celle-ci pend librement une lamelle excessivement mince d'argent doré, qui est en communication avec la bobine d'induction au moyen d'un fil de cuivre recouvert de gutta-percha. Il faut avoir soin d'ailleurs de ne pas employer d'autre sorte de conducteurs pour transmettre l'étincelle d'induction, et si on ne veut pas s'exposer à de graves mécomptes, il faut veiller à ce que la couche isolante ne soit interrompue en aucun point de tout le parcours. Les supports solides qui sont en contact immédiat avec les conducteurs sont en caoutchouc durci.

Dispositions accessoires au chronoscope et qui ont pour objet de faire commencer à un instant convenable le phénomène dont on veut mesurer la durée.

Le chronoscope que j'ai décrit ci-dessus n'est disponible que pendant environ une demi-seconde; de plus, d'après le mode même de pointage, il faut que le commencement et la fin du phénomène aient lieu à une époque à très-peu près prévue d'avance, sans quoi on serait dans la nécessité de sensibiliser la surface de la règle dans toute sa longueur,

ce qui demanderait beaucoup de travail. Je vais exposer par quelles dispositions accessoires on peut subordonner au départ de la règle chronoscopique le commencement du phénomène, et cela avec telle précision qu'on voudra, de façon à n'avoir à préparer qu'une partie restreinte de la règle, 8 ou 10 centimètres au plus.

Nous avons dit que le fil f qui suspend la règle était saisi par une pince N (*fig.* 1, *Pl. II*) située à l'extrémité d'un levier L qui tend à être relevé par un ressort n. La force de ce ressort est de beaucoup inférieure au poids de la règle, de telle sorte que tant que celle-ci est suspendue la pince N repose sur la pièce T; mais au moment où on coupe le fil, le ressort n relève vivement la pince N, celle-ci fait alors basculer un levier X, de manière à interrompre une communication électrique qui avait lieu en x.

Le courant ainsi interrompu est celui qui circulait dans un électro-aimant E (*fig.* 7, *Pl. II*). Son interruption a pour effet de mettre en liberté une sphère de fer S, dont la chute se trouve ainsi être à peu près synchronique de celle de la règle chronoscopique.

Cette sphère est reçue dans une sorte de poche de cuir fort *cccc*; cette poche de cuir est fixée à l'extrémité d'un bout de tube de cuivre mobile dans l'intérieur d'un autre bout de tube plus gros; des ressorts placés entre les deux servent à donner au frottement une valeur toujours à peu près la même. Lorsque la boule de fer arrive dans la poche de cuir, elle fait descendre celle-ci d'une certaine quantité et sa chute se trouve ainsi amortie; mais en même temps un contact électrique qui avait lieu en i se trouve détruit : c'est la rupture de ce circuit qui est chargée de déterminer l'origine du phénomène dont on veut apprécier la durée. Le système destiné à recevoir le choc de la boule S peut se placer à telle hauteur qu'on veut le long de la règle RR, qui est divisée.

Pour que la boule S tombe toujours suivant la même ver-

ticale, on garnit l'extrémité du fer de l'électro-aimant d'une petite tige de laiton l, qui entre dans un trou pratiqué dans la boule; de plus, on a eu soin de souder sur la surface de l'électro-aimant une rondelle de laiton de 3 à 4 dixièmes de millimètre d'épaisseur. Sans cette précaution, le contact aurait lieu fer sur fer, et l'expérience montre que dans ces conditions il est impossible que l'attraction cesse simultanément sur tous les points des surfaces en présence, la boule pivote alors autour des points pour lesquels l'attraction se conserve le plus longtemps, et elle se trouve rejetée en dehors de la ligne de chute qu'on lui avait assignée. Avec les précautions indiquées, rien de semblable n'est à craindre.

De l'évaluation du temps d'après les indications du chronoscope.

Pour pouvoir évaluer l'intervalle de temps compris entre deux pointages, il est nécessaire de connaître aussi exactement que possible la loi de la chute du chronoscope. J'expose dans la Note A (1) les éléments des corrections relatives à la latitude, à l'altitude, à l'air déplacé et à l'air entraîné, en vertu desquelles j'ai adopté le nombre $9^{m},803212$ pour la valeur de l'accélération de la chute du chronoscope tombant dans l'air, en supposant que la résistance de ce fluide fût nulle.

Dans la Note B j'indique comment j'ai cherché à évaluer expérimentalement l'influence de cette résistance sur la loi du mouvement. Le résultat des déterminations faites dans ce but a été que dans les circonstances actuelles la résistance de l'air n'altérait pas de $\frac{1}{10000}$ de sa valeur un intervalle de temps estimé en supposant que cette résistance fût nulle.

(1) Voir les Notes A, B, C, D, E, F, G, H, à la fin du Mémoire.

En admettant que l'effet de cette résistance fût même deux fois plus grand, nous pourrions encore la négliger, et nous déduirons les temps d'une table de chute que j'ai calculée d'après la formule $e = \frac{9,803212}{2} t^2$.

Nous conclurons de toute la discussion que l'erreur relative maximum qui pourra affecter une durée conclue de cette table sera $\frac{1}{5000}$.

Il est bien entendu qu'on suppose la division exactement faite et les longueurs rapportées au mètre légal.

J'ai trouvé qu'à la température de 12 degrés, 1000 millimètres de ma règle de maillechort valaient $1^m,0002$. Si on ramenait cette longueur à zéro en attribuant au maillechort le coefficient moyen de dilatation du laiton, c'est-à-dire 0,000018, on trouverait que les 1000 millimètres valent 1 mètre juste à une fraction négligeable près (1).

On pourra donc, dans une première approximation, considérer les lectures comme représentant des mètres pris à zéro, et si on veut tenir compte ensuite de la température T, on multipliera les longueurs par le binôme $1 + 0,000018\,T$, ou, ce qui revient au même, les temps déduits de la première approximation par $\sqrt{1 + 0,000018\,T}$ qui est à très-peu près égale à $1 + 0,000009\,T$; cette correction est très-faible, puisqu'en supposant $T = 10$ degrés, elle n'atteint pas $\frac{1}{10000}$.

III.

Description générale de l'appareil dans lequel l'ébranlement de l'air est produit et où il se propage.

Un tuyau en zinc TTT..., de 7 centimètres de diamètre, se replie sur lui-même comme l'indique la *fig.* 9, *Pl. III*,

(1) Cette concordance fait honneur à M. Richer, artiste bien connu, qui avait exécuté la division de ma règle.

de telle façon que le coude se trouve à très-peu près au milieu de sa longueur. A l'exception de deux bouts relativement très-courts, ce tuyau est immergé dans une baignoire en zinc BBBB remplie d'eau, d'une longueur de 30 mètres environ.

La *fig.* 10, *Pl. III*, montre une coupe de la baignoire et du tuyau, et les projections des accessoires destinés à supporter et à maintenir l'un et l'autre.

MM, montants en bois placés de deux mètres en deux mètres.

tt, traverse en fer portant les galets *gg*.

pp, plaque en forte tôle placée sous le fond de la baignoire, pour le renforcer à l'endroit des galets.

i, cale de bois placée entre les deux tuyaux TT pour les maintenir partout à la même distance.

La poussée de l'eau contenue dans la baignoire tend à faire flotter les tuyaux TT; pour éviter cet effet, on a placé au-dessus de la baignoire une seconde traverse en fer *t't'*, portant un petit appareil en bronze, dont les deux bras inférieurs portent les galets *g'g'* contre lesquels vient porter le tuyau supérieur par l'intermédiaire d'une gouttière *qq*, en forte tôle, qui est destinée à empêcher le zinc du tuyau d'être enfoncé par la pression à l'endroit des galets.

Au moyen des écrous *ee* on règle la hauteur du tuyau au sein du liquide.

Toute cette disposition a pour but de permettre à la baignoire et surtout au tuyau de s'allonger ou de se raccourcir librement lors des changements qui surviennent dans la température.

Le bout de tube O (*fig.* 9, *Pl. III*) sert à introduire un thermomètre pour prendre la température de l'air contenu dans les courtes portions du tube qui ne sont pas plongées dans la baignoire.

P et P' sont des orifices en communication avec la pompe

destinée à faire passer l'air sur des substances propres à le dessécher; cette pompe sera décrite ci-après.

Les deux orifices du tuyau sont fermés par des membranes de caoutchouc *cc* et *c'c'*. Pour les disposer, on prend du caoutchouc vulcanisé dit en *feuilles anglaises*, aussi minces qu'on peut les trouver, c'est-à-dire entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$ de millimètre. On en attache un morceau sur un cercle de bois un peu plus grand que le tambour de laiton qui forme le tuyau, et en appuyant sur celui-ci la membrane de caoutchouc on la tend jusqu'à réduire son épaisseur au tiers et même au quart de ce qu'elle était précédemment; on l'attache alors autour du tambour de laiton au moyen d'une ficelle.

L'ébranlement dont on veut mesurer la vitesse de propagation est produit par le choc sur la membrane *cc* d'un marteau en bois *m* (*fig.* 9 et 9 *bis*, *Pl. III*) d'une forme appropriée. Dans son déplacement la membrane *cc* vient pousser une petite boule d'ivoire *i* suspendue par une lame d'argent très-flexible *f*, par laquelle passe un courant électrique; ce courant se trouve interrompu lorsqu'un petit marteau en platine *s*, reposant sur une petite lame de platine, se trouve entraîné avec la boule d'ivoire. En *k* se trouve un morceau de lame de ressort, précédée d'un petit morceau de cuir; c'est sur ce cuir que vient s'amortir la vitesse acquise par la boule d'ivoire.

Après avoir parcouru le tuyau, l'onde solitaire produite par le déplacement de la première membrane *cc*, vient soulever la seconde membrane *c'c'*; un contact est encore rompu en *s'* et une nouvelle étincelle vient frapper la règle du chronoscope. Comme la boule *i'* est encore déplacée avec une certaine énergie, un petit bout de ressort d'acier que l'on voit en *h* soutient la lamelle d'argent qui porte cette boule.

Telle est la disposition générale, mais il nous faut maintenant entrer dans le détail d'un grand nombre de dispo-

sitions accessoires, sans lesquelles rien de tout cela ne pourrait fonctionner.

Le marteau *m* est porté par un manche en bois qui peut se mouvoir dans un plan horizontal autour d'un axe déterminé par les pointes de deux vis placées en *vv* (*fig.* 9, *Pl. III*). Le mouvement lui est communiqué par quatre lames de ressorts que l'on voit en *rrrr*, qui appuient sur une tige ronde formant l'un des côtés d'un châssis rectangulaire qui fait corps avec le manche du marteau.

On peut à volonté faire agir les quatre ressorts ou deux seulement de manière à varier la vitesse du marteau.

Celui-ci ne doit frapper qu'un seul coup sur la membrane de caoutchouc *cc*, il était donc nécessaire d'avoir un mécanisme spécial pour l'empêcher de rebondir sur cette membrane. A cet effet, le manche du marteau traverse la masse de celui-ci, et vient porter (*fig.* 9 *bis*, *Pl. III*) un petit crochet *b* en acier. Quand le marteau tombe sur la membrane *cc*, ce petit crochet fait fléchir un léger ressort dont l'extrémité se voit en *d*; ce ressort est appliqué par une bride mobile *l* sur le levier *nn*.

Mais quand le marteau rebondit sur la membrane de caoutchouc, le crochet *b* butte contre cette extrémité *d* du ressort, celui-ci ne peut céder dans cette direction, le levier *nn* est obligé de reculer; comme ce levier porte à son extrémité une petite barre transversale qui maintenait écartées deux lames de ressort DD recouvertes intérieurement de cuir, ces deux lames se rapprochent de manière à embrasser l'extrémité du manche du marteau; le frottement qui a lieu anéantit assez vite la force vive de celui-ci pour qu'il ne puisse venir frapper une seconde fois la membrane de caoutchouc.

Ainsi que je l'ai expliqué ci-dessus, il est nécessaire de faire commencer à un instant convenable le phénomène, qui est ici l'ébranlement produit dans la colonne d'air par le choc du marteau. Pour que celui-ci soit lâché en temps

opportun, l'extrémité du manche porte un petit mentonnet en acier trempé *a* qui est maintenu par un crochet *a'* (*fig.* 9 *bis, Pl. III*); ce crochet *a'* est situé à l'extrémité d'un levier AC mobile autour d'un axe qui lui est perpendiculaire vers son milieu. C est un contact qui est attiré par l'électro-aimant E à l'encontre d'un ressort *c*. Le courant qui anime l'électro-aimant est celui qui traverse l'interrupteur de la *fig.* 7, *Pl. II*. Au moment où la boule de fer tombe dans la poche de cuir destinée à la recevoir, le courant se trouvant interrompu, le contact C se sépare de l'électro-aimant E (*fig.* 9 *bis, Pl. III*), le crochet *a'* recule, et le marteau mis en liberté va frapper la membrane *cc*.

Théoriquement, la description de l'appareil est maintenant complète, il serait cependant presque impossible d'en tirer aucun résultat sans une distribution spéciale du courant électrique qui doit traverser les petits pendules *f* et *f'*. Ce n'est que par une longue et pénible expérience que je suis arrivé à réaliser les conditions convenables, et leur importance est telle pour quiconque voudrait répéter ces expériences ou d'autres semblables, qu'elles méritent qu'on s'y arrête un instant.

La formation de l'étincelle d'induction n'est pas une chose aussi simple qu'elle peut le paraître au premier abord; il ne suffit pas pour que l'étincelle éclate que le courant inducteur soit interrompu plus ou moins subitement. Sa formation dépend évidemment de la loi suivant laquelle se fait le décroissement du courant inducteur, décroissement dont nous ne saisissons que l'acte final, qui est l'interruption.

La loi de décroissement dépend de trois circonstances principales pour un appareil d'induction donné, que je supposerai être la bobine ordinaire de Ruhmkorff, et pour une distance donnée des points entre lesquels l'étincelle doit éclater. Ces circonstances sont :

La nature des conducteurs dont l'écartement détermine la rupture du circuit inducteur;

La vitesse avec laquelle cet écartement s'opère;
L'intensité du courant inducteur.

La meilleure condition pour une production assurée de l'étincelle, c'est que la rupture du circuit inducteur se fasse par la séparation de deux surfaces de platine. Il est excessivement rare d'avoir étincelle quand on fait cesser le contact, soit à la main, soit mécaniquement, entre des fils de cuivre, d'argent ou d'autres métaux pouvant produire une flamme au moment de la rupture; on l'obtient encore bien moins lorsqu'on amalgame la surface de ces métaux.

L'influence de la vitesse de séparation est très-manifeste; en détruisant à la main le contact de deux fils de platine par lesquels passe le courant inducteur, on trouve bientôt une vitesse d'éloignement telle, que l'étincelle cesse de se produire. Il a été nécessaire de tenir compte de cette circonstance dans l'installation de l'appareil décrit dans la Note B et représenté par la *fig.* 8, *Pl. II*. Les deux interrupteurs i et i' sont rencontrés par le boulet B à des instants où celui-ci est animé de vitesses bien différentes; ces vitesses sont à peu près entre elles comme 1 est à 2. Pour être sûr d'obtenir toujours étincelle lors de la rupture en i', il a fallu y mettre un ressort incomparablement plus fort qu'en i et possédant une armure initiale énergique.

L'intensité du courant inducteur intervient d'une manière non moins remarquable et tout à fait inattendue : l'expérience montre en effet qu'en augmentant cette intensité au delà d'une certaine limite, les étincelles vont en diminuant de force et finissent par ne plus se produire, toutes choses étant égales d'ailleurs. Il serait très-possible que cette influence de l'augmentation d'intensité du courant inducteur fût due au changement qu'elle peut opérer dans la flamme qui se produit au lieu de l'interruption, et qu'elle fût ainsi la cause d'une modification dans la loi de décroissement de ce courant inducteur.

Quand on veut employer l'étincelle d'induction comme

moyen de pointage, il ne suffit pas d'assurer sa production, il faut encore faire en sorte qu'elle se produise toujours dans des circonstances aussi identiques que possible, afin que son retard soit une quantité à peu près constante. L'instant de sa production est sans doute déterminé, non pas tant par le moment où les deux surfaces de l'interrupteur commencent à s'écarter l'une de l'autre, que par celui où cesse le petit arc voltaïque qui se produit entre elles. Or ce petit arc voltaïque a une longueur très-appréciable, qui, dans les circonstances ordinaires, atteint une fraction notable du millimètre ; on conçoit donc que d'une interruption à une autre il puisse y avoir dans ce petit arc voltaïque des différences de longueur de 1 ou 2 dixièmes de millimètre. Si on suppose que la séparation se fasse avec une vitesse de 1 mètre par seconde, cela ferait des variations dans le retard qui atteindraient 1 ou 2 dix-millièmes de seconde.

Or il est deux circonstances qui changent d'un coup à l'autre les conditions de l'arc qui se produit au moment de l'interruption entre les deux surfaces de l'interrupteur, même lorsque celles-ci sont en platine : c'est d'abord le passage à travers l'interrupteur d'un courant capable de les échauffer d'une manière notable, ensuite la production d'un certain nombre d'interruptions antérieures.

Dans ce cas, le passage du courant détermine, au bout de quelques minutes, des espèces de fungosités entre les deux surfaces, au point que celles-ci restent quelquefois légèrement adhérentes l'une à l'autre ; ce qui serait un très-grave inconvénient dans notre appareil où les petits marteaux de platine qui sont placés devant les membranes doivent se mouvoir avec une extrême facilité. Quant à la production d'étincelles antérieures, elle a pour effet de couvrir les surfaces d'une poussière noirâtre, qui n'est sans doute que du métal à un état de division extrême ; mais cette sorte de poussière tend à rendre de plus en plus grandes, comme on peut facilement l'apprécier à la simple

vue, les flammes ou arcs qui se produisent au moment de l'interruption, à tel point que les étincelles d'induction finissent le plus souvent par cesser de se produire, absolument comme si l'interruption avait lieu entre deux morceaux de cuivre.

Le remède à cette seconde cause perturbatrice est très-simple, il consiste à aviver les surfaces après chaque interruption en les frottant avec un papier d'émeri très-fin. C'est ce que je faisais pour l'interrupteur s'. Pour l'interrupteur s, qui se trouve placé intérieurement au tube, il n'était pas possible de le soumettre aussi fréquemment à cette opération; heureusement que l'expérience a fait voir qu'elle ne devenait pas aussi rapidement indispensable, sans doute à cause de cette circonstance que le ressort qui suspend le marteau interrupteur est beaucoup plus fort en s qu'en s', et qu'il en résulte une trépidation plus violente qui sans doute contribue à nettoyer un peu les surfaces.

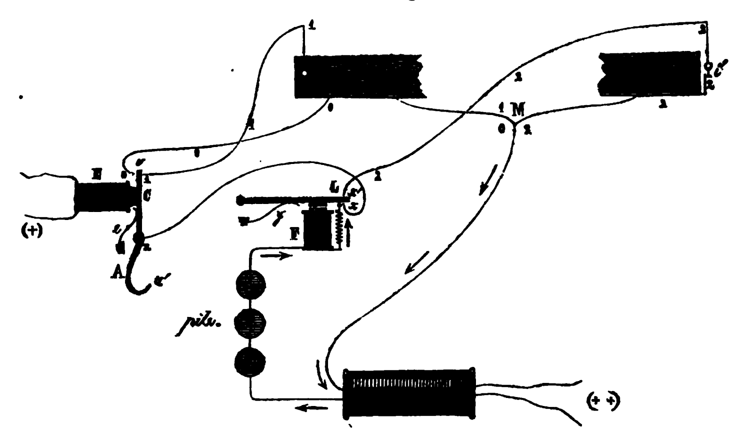
Pour ce qui est des inconvénients résultant du passage prolongé du courant inducteur à travers les interrupteurs, on les a évités par la disposition qui nous reste à décrire et qui a pour effet de ne laisser passer ce courant inducteur que quelques centièmes de seconde avant le moment où il doit être interrompu.

Le plan de cette disposition est indiqué page 381.

De la pile le courant passe dans un électro-aimant F; sous son influence, cet électro-aimant maintient au contact une armature attachée au levier L qu'un ressort y tend à soulever; la force de ce ressort est telle, que lorsque l'armature vient à être détachée de l'électro-aimant, celui-ci, quoique toujours parcouru par le courant, ne peut vaincre le ressort et ramener l'armature au contact.

En sortant de l'électro-aimant F, le courant suit un conducteur flexible, qui l'amène à l'extrémité du levier L; là, lorsque l'armature est au contact, il passe par x et arrive en z, centre de mouvement du levier AC décrit ci-dessus

(*fig.* 9 et 9 *bis*, *Pl. III*). L'orsque l'armature C est au contact de l'électro-aimant E, le courant dont nous suivons en ce moment la marche passe du levier au point marqué *o*; de là, en suivant le chemin *oooo*, il arrive en M et se rend à la pile en traversant la bobine d'induction qui doit fournir les étincelles destinées au pointage.



(+) Ces fils aboutissent au récepteur de la boule S (*fig.* 7, *Pl. II*), ils se raccordent à ceux marqués *d* et *pile*. Voyez aussi *fig.* 9 *bis*, *Pl. III*.

(++) Ces fils aboutissent à l'équipage chargé de conduire l'étincelle à la règle (*fig.* 6, *Pl. II*).

Les choses étant dans l'état qui vient d'être indiqué, on voit que le courant ne passe pas dans les interrupteurs attenant aux membranes. Mais au moment où le marteau qui vient frapper la membrane antérieure est mis en liberté, ce qui se fait par le recul du crochet *a'*, l'autre extrémité *v* du levier AC, qui était en contact avec *o*, vient toucher 1, alors le courant suit le chemin 1111 pour arriver en M. Mais à peine *v* est-il arrivé au contact de 1, que le marteau *m*, venant frapper sur la membrane de caoutchouc, détermine l'interruption en *i* et l'étincelle jaillit.

On voit donc déjà que grâce à cette disposition le courant ne traverse l'interrupteur *i* que pendant une certaine

fraction du temps que le marteau *m* (*fig.* 9 *bis*, *Pl. III*) emploie à tomber, c'est-à-dire 1 ou 2 centièmes de seconde.

Une fois l'interruption produite en *i*, le courant cesse d'y passer; en effet, à l'instant de cette interruption, l'armature de l'électro-aimant F cesse d'être attirée, et l'extrémité L du levier qui la porte vient établir le contact en *x'* avec l'extrémité du chemin 22222... qui conduit en M en passant par l'interrupteur *i'*. Mais au bout de 2 dixièmes de seconde environ, l'ébranlement du gaz vient soulever la membrane d'arrivée, l'interruption a lieu en *i'* et la seconde étincelle éclate. Quelques instants plus tard, la règle est arrivée à l'extrémité de sa chute, alors le plateau destiné à recevoir la masse qui leste la règle du chronoscope, descendant sous l'impulsion de celle-ci, fait jouer un petit loqueteau (non représenté sur les figures) qui interrompt définitivement le courant.

Pour que les choses se passent réellement comme il vient d'être indiqué, il est nécessaire que les leviers oscillants AC et L, présentent une disposition particulière. En effet, si l'extrémité *u* du levier AC était une simple tige rigide, au moment où cette extrémité cesserait d'être en contact avec *o*, le courant serait interrompu, et alors d'une part l'étincelle d'induction éclaterait intempestivement, d'autre part l'électro-aimant F abandonnerait son armature, qui doit rester en prise jusqu'au moment où l'interruption a lieu en *i*. Il faut donc faire en sorte que le contact passe de o en 1 sans que le courant soit interrompu un seul instant.

On peut suivre sur la *fig.* 9 *bis*, *Pl. III*, la disposition employée pour parvenir à ce résultat.

De C en *u* est une petite lame de ressort qui appuie sur une goupille de platine *o*; sur la face de l'armature est fixée une lame de platine *pp* assez roide pour faire ressort; cette lame de platine peut venir porter sur une autre goupille de platine marquée *s*, l'écart des deux lames C*u* et *pp* est tel,

que lorsque le système formé par le levier AC est au milieu de sa course, un double contact a lieu en o et en 1, puis par l'effet du ressort *c*, l'armature venant s'appuyer sur la lame de platine *pp*, celle-ci cède et le contact cesse en o. On voit que par cet artifice le courant peut se distribuer à droite ou à gauche sans être un seul instant interrompu.

Pour que cette disposition soit efficace, elle demande cependant à être complétée par l'interposition d'un petit morceau de caoutchouc entre l'armature C et la lame de platine, sans cela celle-ci pourrait vibrer pendant la manœuvre du levier et le courant se trouverait interrompu. Mais grâce à cette addition qui peut au premier abord paraître insignifiante, le fonctionnement de cette disposition de l'appareil devient absolument certain.

A l'extrémité L du levier, on a employé une disposition analogue, mais dans le but seulement d'amortir toute trépidation pouvant donner lieu à des interruptions anormales.

Les *fig.* 12, 12 *bis* et 13, *Pl. III*, représentent en vue de côté, vue de plan et vue de face, la disposition donnée à l'électro-aimant F et à ses accessoires. Les mêmes lettres ont été employées dans la *figure théorique* de la page 381, il est donc inutile d'entrer dans le détail. Nous mentionnerons seulement, parce qu'il n'en a pas été question jusqu'ici, une lame *j*K qui est fixe en *j* et libre vers K : en la faisant fléchir, on détruit un contact qui a lieu en K'; l'utilité de cette lame est de permettre de faire éclater pendant que la règle est en repos une étincelle destinée à marquer l'origine de la chute.

Purification et dessiccation de l'air renfermé dans le tube. — Évaluation de la quantité d'humidité qu'il pouvait conserver.

Il s'agit d'abord de rendre le tuyau parfaitement étanche dans toute sa longueur. Pour découvrir les fissures

dues à des imperfections du métal, soit des tuyaux, soit des soudures, je commençai par fermer les deux orifices extrêmes au moyen de plaques résistantes, et je comprimai de l'air à l'intérieur; la baignoire étant pleine d'eau, il fut ainsi facile de découvrir les places où des fuites se manifestaient.

Une fois le tuyau reconnu étanche, la plus grande partie de l'eau qui avait pu pénétrer fut enlevée au moyen d'une sorte d'écouvillon formé d'une éponge placée au bout d'un gros fil de fer de 36 mètres de long, qu'on parvenait à faire avancer en lui donnant un mouvement de torsion.

Pour arriver ensuite à dessécher complétement l'air confiné dans le tuyau, je prenais cet air à l'une des extrémités du tuyau, en P, au moyen d'une pompe qui va être décrite ci-après, pour le faire entrer par l'orifice P′ situé à l'autre extrémité.

L'organe essentiel de cette pompe est une sorte de chapeau en caoutchouc vulcanisé CCCC (*fig.* 14, *Pl. III*). Les bords en sont pincés entre deux rondelles de bronze attenant aux deux moitiés du corps de pompe; par son centre elle est liée dans une gorge ménagée à la partie inférieure d'une sorte de noyau R en bois, dans lequel est vissée une tige T servant à manœuvrer tout ce système de haut en bas et de bas en haut. Le couvercle, qui ne sert qu'à guider les mouvements de la tige T, est percé de plusieurs trous *tt*, destinés à laisser un libre mouvement à l'air au-dessus du chapeau de caoutchouc. En *s* et *s′* sont deux soupapes formées simplement chacune d'une petite lame de caoutchouc battant sur un trou.

Cet appareil très-simple offre plus d'un avantage : on peut faire circuler indéfiniment la même quantité de gaz, sans qu'on ait à craindre aucun mélange d'air par suite des fuites du piston; de plus, chaque coup de celui-ci engendre un volume relativement considérable, qui peut être évalué à $\frac{1}{2}$ litre, circonstance à prendre en considération, car pour

faire passer une seule fois sur les matières desséchantes les 200 litres de gaz, il fallait donner 400 coups de piston, et c'est une opération qu'il faut répéter trois fois avant chaque série d'expériences.

Dans son trajet pour passer d'une extrémité à l'autre du tuyau, de P en P', l'air circulait dans trois grandes éprouvettes tubulées par le bas, et contenant l'une de la potasse caustique, la seconde de la ponce sulfurique et la troisième du chlorure de calcium desséché.

A ces moyens de dessiccation, j'en ai adjoint un autre beaucoup plus expéditif, qui a en outre l'avantage de fournir le plus directement possible les éléments nécessaires pour l'appréciation de la tension de la vapeur d'eau qui peut rester dans le gaz que l'on ne peut espérer dessécher d'une manière complète. Ce moyen consiste dans l'emploi du froid pour précipiter la vapeur d'eau : sur le trajet des tubes de caoutchouc qui mènent l'air de la pompe aux éprouvettes contenant les matières desséchantes, j'interposais un tube de verre aussi mince que possible, de 7 à 8 millimètres de diamètre au plus, contourné comme l'indique la *fig.* 15, *Pl. III*. Ce tube de verre plongeait dans un mélange réfrigérant de glace pilée et de sel marin, dont un thermomètre donnait la température. Les choses étant ainsi disposées, quand on pompe avec une vitesse modérée, on voit toute l'humidité se déposer d'un seul côté du tube sous forme de givre; on peut donc en conclure que l'air en continuant sa route n'a emporté que la quantité d'humidité correspondante à la température du mélange; on a alors immédiatement, en consultant la table des forces élastiques de la vapeur d'eau, donnée par M. Regnault, la tension que possèdent les traces de vapeur contenues dans le gaz.

J'ai donc opéré sur de l'air qu'on pouvait considérer comme privé d'acide carbonique, comme à peu près sec, et dont, de plus, on connaissait le faible état hygrométrique.

Quant à la température, elle était celle de la glace fondante pendant toutes les expériences dont les résultats vont être consignés ci-après. A cet effet, toute la baignoire où plongeait le tube de zinc était remplie de glace concassée; les jours où la température extérieure se trouvait descendue au-dessous de zéro, j'avais soin de remplir la baignoire avec de l'eau fraîchement tirée d'un puits, et j'attendais quelques heures pour laisser la température s'équilibrer avant de commencer les expériences; celles-ci terminées, je faisais écouler l'eau liquide, et la glace restait pour servir lors d'autres déterminations.

J'aurais voulu pouvoir opérer à des températures notablement élevées au-dessus de zéro. J'avais installé à cet effet un thermomètre à mercure dont le réservoir était formé par un tube de fer qui n'avait pas moins de 36 mètres de longueur; j'ai suivi la marche de ce thermomètre pendant une année, et malheureusement il s'est tout à coup dérangé pendant le cours des expériences. Je donnerai néanmoins dans une Note spéciale le détail de la construction de ce thermomètre, pour faire profiter de l'expérience que j'ai acquise à ce sujet les physiciens qui auraient l'occasion d'en employer un semblable.

Voici le tableau de 77 déterminations faites à la température de la glace fondante; 40 de ces observations ont été faites en employant les quatre ressorts pour donner l'impulsion au marteau, et les 37 autres avec deux seulement de ces ressorts.

bleau contenant 77 déterminations faites à la température de 'a glace fondante, l'air étant purgé d'humidité à une température moyenne de — 16 degrés.

ORIGINE de la chute.	POSITION de la trace de la 1re étincelle.	POSITION de la trace de la 2e étincelle.	TEMPS ÉCOULÉ entre la production des deux étincelles.
Avec 4 ressorts au marteau.			
mm	mm	mm	s
4,18	103,02	222,05	0,21765
3,43	102,34	221,68	0,21808
4,98	103,80	223,17	0,21818
5,34	104,40	223,69	0,21788
4,45	102,94	222,08	0,21808
3,92	102,25	221,16	0,21785
4,85	103,14	222,19	0,21809
5,28	103,34	222,18	0,21795
5,29	103,56	222,67	0,21820
5,85	104,35	223,22	0,21766
4,55	102,72	221,68	0,21813
5,47	103,89	222,97	0,21804
5,54	103,98	223,15	0,21817
6,15	104,30	223,25	0,21803
5,84	103,98	222,96	0,21809
6,05	104,52	223,65	0,21808
3,50	101,48	220,38	0,21809
3,27	101,62	220,50	0,21779
3,81	101,94	220,82	0,21795
3,85	101,92	220,53	0,21758
4,27	102,68	221,50	0,21766
4,00	101,15	220,58	0,21799
4,04	99,98	217,81	0,21799
5,28	101,50	219,46	0,21797
6,15	102,54	220,47	0,21779
5,01	101,25	219,26	0,21807
3,55	102,63	221,97	0,21794
4,00	103,30	222,70	0,21787
3,58	102,42	221,70	0,21803
3,54	102,11	220,94	0,21754
3,45	101,98	220,92	0,21774

ORIGINE de la chute.	POSITION de la trace de la 1re étincelle.	POSITION de la trace de la 2e étincelle.	TEMPS ÉCOULÉ entre la production des deux étincelles.
mm	mm	mm	s
3,85	102,36	221,23	0,21765
4,05	102,26	221,18	0,21795
4,28	102,89	221,94	0,21808
3,95	101,93	220,58	0,21771
5,30	103,61	222,44	0,21774
4,60	103,04	221,83	0,21759
5,45	103,45	222,18	0,21782
4,04	102,75	221,79	0,21776
5,67	103,70	222,64	0,21811
	Moyenne des temps...........		0,21792

Avec 2 ressorts au marteau.

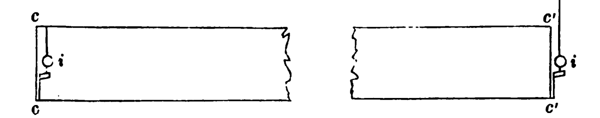
mm	mm	mm	s
3,65	101,43	220,43	0,21840
3,46	101,18	219,96	0,2180
3,34	101,55	220,60	0,21815
3,48	101,25	220,22	0,21836
3,57	101,48	220,51	0,21835
3,35	100,87	219,76	0,21842
5,41	102,38	220,76	0,21805
3,60	101,11	219,55	0,21774
3,56	100,82	219,20	0,21782
4,26	102,09	220,60	0,21760
4,08	101,86	220,50	0,21784
4,04	101,82	220,73	0,21825
3,96	101,24	219,90	0,21825
3,60	100,98	219,67	0,21822
3,60	100,63	218,80	0,21768
4,93	102,13	220,60	0,21801
5,88	102,97	221,20	0,21772
6,03	103,05	221,24	0,21772
5,68	102,62	220,83	0,21781
5,92	103,04	221,28	0,21772
6,12	103,44	221,96	0,21799
6,57	103,94	222,54	0,21809
6,33	103,28	221,66	0,21806
4,04	101,88	220,70	0,21808
4,64	103,15	222,36	0,21817

ORIGINE de la chute.	POSITION de la trace de la 1re étincelle.	POSITION de la trace de la 2e étincelle.	TEMPS ÉCOULÉ entre la production des deux étincelles.
mm	mm	mm	s
5,13	103,26	222,36	0,21829
5,40	103,78	222,68	0,21795
3,63	101,35	219,84	0,21765
3,76	101,76	220,45	0,21777
3,70	100,81	219,05	0,21770
3,55	101,27	219,90	0,21803
4,44	101,83	220,29	0,21785
3,62	101,46	220,24	0,21801
3,88	101,43	219,85	0,21767
4,88	102,28	220,76	0,21788
3,99	101,68	220,12	0,21759
5,36	103,24	221,88	0,21837
		Moyenne des temps...........	0,21798

Discussion des nombres ci-dessus trouvés. Valeur de la vitesse à zéro et dans l'air sec.

Commençons par nous rendre un compte exact des divers phénomènes qui s'accomplissent entre les instants où éclatent les deux étincelles.

L'ébranlement de l'air contenu dans le tuyau commence au moment où le marteau vient rencontrer la membrane *cc*;



mais la première étincelle n'éclate qu'un certain temps après ce moment, car il faut d'abord que la membrane atteigne la boule d'ivoire, et ensuite que le petit marteau de platine se soit écarté d'une certaine quantité. Si nous prenons pour origine des temps l'instant où le marteau

rencontre la membrane, si nous appelons d la distance de la membrane à la boule d'ivoire, V_m la vitesse de la membrane, V_i celle de la boule, et e le chemin que doit parcourir celle-ci avant que le courant soit complétement interrompu, nous voyons que la première étincelle éclate à l'instant

$$\frac{d}{V_m} + \frac{e}{V_i}.$$

Il y aurait bien à tenir compte du temps nécessaire pour la production elle-même de l'étincelle d'induction; mais nous pouvons assurément le considérer comme négligeable ou tout au moins constant, et dans ce cas il s'éliminerait ultérieurement.

L'ébranlement emploie un temps x à parcourir le tuyau; la seconde étincelle éclatera au bout du temps

$$x + \frac{d'}{V_{m'}} + \frac{e'}{V_{i'}},$$

l'analogie des notations indiquant suffisamment que d', e', $V_{m'}$ et $V_{i'}$ représentent des quantités analogues à celles ci-dessus.

L'intervalle de temps écoulé entre la production des deux étincelles sera donc

$$x + \frac{d'}{V_{m'}} + \frac{e'}{V_{i'}} - \frac{d}{V_m} - \frac{e}{V_i} = \theta,$$

et ce temps se déduit des traces laissées sur la règle par les étincelles.

Il est impossible d'arriver à déterminer directement la valeur des quantités d, e, d', e', V_m, $V_{m'}$, V_i, $V_{i'}$; mais on peut tourner la difficulté. On conçoit, en effet, qu'on puisse, par des tâtonnements, faire en sorte que l'on ait

$$(\delta) \qquad \frac{d'}{V_{m'}} + \frac{e'}{V_{i'}} - \left(\frac{d}{V_m} + \frac{e}{V_i}\right) = 0.$$

Il reste à savoir comment on pourra reconnaître qu'il

en est ainsi. Il suffit pour cela de remarquer que $V_{m'}$, V_i, $V_{i'}$ sont par la nature même des choses des fonctions de d', e, e', et doivent être proportionnelles à V_m. On doit donc pouvoir satisfaire à l'égalité précédente indépendamment de la vitesse V_m communiquée à la première membrane par le marteau; si donc en variant cette vitesse on trouve que les résultats donnés par l'observation pour la valeur du temps θ sont les mêmes ou à très-peu près, on en conclura que la condition voulue doit se trouver remplie, et que le temps θ est bien égal à x. Voilà pourquoi j'ai toujours fait deux séries concordantes d'expériences, dans lesquelles le marteau était lancé par deux et par quatre ressorts.

Il va sans dire que ce raisonnement suppose que tous les ébranlements se propagent avec une vitesse indépendante de leur intensité, supposition qui paraît bien justifiée par l'ensemble de tous les faits connus, et qui s'est d'ailleurs trouvée d'accord avec les résultats des expériences que j'avais d'abord faites au moyen d'une capsule fulminante, et sur lesquelles je donne quelques détails dans la Note. Il peut se faire d'ailleurs que cette constance ne soit qu'approximative et tienne seulement à ce que la variation de l'intensité n'était pas suffisante.

En réalité, on n'arrive pas à rendre la valeur de θ absolument indépendante de la vitesse avec laquelle est déplacée la membrane de départ; ainsi, dans les déterminations dont le tableau est donné ci-dessus, nous avons vu qu'on avait, comme valeurs de θ,

	s
Avec 4 ressorts..............	0,21792
Avec 2 ressorts...............	0,21798

La différence est seulement de $0^s,00006$, il ne faut cependant pas la négliger; elle montre que la compensation cherchée n'était pas tout à fait atteinte, et il faut l'utiliser pour trouver ce qu'eût été θ s'il en eût été ainsi. En vertu de la remarque faite plus haut, la différence (δ) peut se

mettre sous la forme

$$\frac{1}{V_m}\left[\frac{d'}{k'} + \frac{e'}{k''} - \left(d + \frac{e}{k}\right)\right] = \frac{H}{V_m},$$

la quantité H devant être constante tant que d, d', e, e' restent les mêmes, k, k', k'' étant des fonctions de ces quantités.

Dans le cas de nos expériences on aura

$$H\left(\frac{1}{V''_m} - \frac{1}{V^{\text{IV}}_m}\right) = 0^s,00006,$$

en appelant V''_m et V^{IV}_m les vitesses de la première membrane dans le cas de deux ou de quatre ressorts. Dans cette équation il y a deux inconnues, $\frac{H}{V''_m}$ et $\frac{H}{V^{\text{IV}}_m}$, mais nous pouvons déterminer expérimentalement leur rapport, qui est l'inverse de celui des vitesses V''_m et V^{IV}_m; nous pourrons donc connaître la quantité $\frac{H}{V^{\text{IV}}_m}$ qui est précisément la quantité qu'il faudrait retrancher de $0^s,21792$ pour avoir la durée x de propagation de l'ébranlement. Soit

$$\rho = \frac{V^{\text{IV}}_m}{V''_m},$$

nous aurons

$$\frac{H}{V^{\text{IV}}_m} = \frac{0,00006}{\rho - 1}.$$

Pour trouver la valeur du rapport des vitesses V''_m et V^{IV}_m, nous commencerons par remarquer que la vitesse de la membrane doit être proportionnelle à celle du marteau qui la frappe et même lui être sensiblement égale, à cause de la très-faible masse de cette membrane par rapport au marteau. Cherchons donc à apprécier le rapport des vitesses que possède le marteau, suivant qu'il est mû par deux ou quatre ressorts. Pour cela nous admettrons qu'un ressort, en se débandant, développe toujours la même quantité de

travail quelle que soit la vitesse de son mouvement; comme ce travail a son équivalent dans la force vive communiquée au moteur, celle communiquée par quatre ressorts sera double de celle communiquée par deux; les vitesses imprimées seront donc entre elles comme $\frac{\sqrt{2}}{1}$.

Ainsi

$$\rho = \sqrt{2} = 1{,}414,$$

et, par conséquent,

$$\frac{H}{V_m^{iv}} = \frac{0^s{,}00006}{0{,}414} = 0^s{,}00014;$$

le temps x sera donc

$$x = 0^s{,}21792 - 0^s{,}00014 = 0^s{,}21778.$$

Sans doute la correction qui vient d'être indiquée n'est qu'approximative; mais elle est inférieure à $\frac{1}{1500}$ de la valeur du nombre sur lequel elle porte; en admettant même qu'il y ait sur cette correction une incertitude de la moitié, l'incertitude qui en résulterait n'atteindrait pas la $\frac{1}{3000}$ partie du nombre.

Il s'agit maintenant de récapituler les éléments du chemin parcouru par l'ébranlement. En se servant des mesures discutées dans les Notes C et D, on a

Longueur du chemin rectiligne de UV à U′V′:	$71^{M}{,}08356$
Longueur équivalente de la partie coudée....	0,19520
Somme λ des deux longueurs extérieures à la baignoire, l'air étant supposé ramené à zéro	0,75730
Chemin parcouru à zéro..................	72,03606

La correction a été faite sur λ, en supposant que la température de l'air renfermé dans les portions du tuyau dont il s'agit fût la moyenne entre la température du reste du tuyau et celle de la chambre, qui était de 8 degrés; il faut donc

faire $\theta = 4$ degrés dans l'expression de correction indiquée (Note C), qui devient, à cause de $T = 0$,

$$\lambda\left(1 - \frac{\alpha\theta}{2}\right).$$

La correction est d'ailleurs presque insignifiante dans ce cas-ci.

Il nous reste maintenant à faire la petite correction relative à la faible quantité d'humidité laissée dans l'air, qui, comme nous l'avons dit, a été purgé par le froid à une température moyenne de — 16 degrés. A cette température la tension de la vapeur d'eau est de $1^{mm},29$ d'après la table donnée par M. Regnault. Si on prend pour pression barométrique la pression moyenne 760 et qu'on pose

$$\frac{1,29}{760} = K,$$

il faut, comme nous savons, pour avoir la vitesse dans l'air sec, multiplier la vitesse dans l'air humide par

$$\sqrt{1 - 0,38K}.$$

On aura donc finalement, pour la vitesse cherchée à zéro, dans l'air sec et privé d'acide carbonique,

$$V_0 = \frac{72^m,03606}{0,21778}\sqrt{1 - 0,38\frac{1,29}{760}} = 330^m,66.$$

Il nous reste maintenant à évaluer l'incertitude maximum probable de ce résultat. D'après les divers points examinés en leur lieu, on peut récapituler ainsi les erreurs maximum possibles sur la valeur du temps :

Relativement à la valeur de l'accélération..........	$\frac{0,5}{10\,000}$
Relativement à l'influence de la résistance de l'air.....	$\frac{1}{10\,000}$
A cause du temps perdu des membranes...........	$\frac{3,5}{10\,000}$
[illegible]esure du chemin parcouru.	$\frac{1}{10\,000}$

Si toutes ces causes d'incertitude étaient supposées agir dans le même sens, le résultat serait affecté d'une incertitude de $\frac{6}{10000} < \frac{1}{1600}$, ce qui correspondrait à une incertitude de 20 centimètres sur le nombre ci-dessus.

En résumé, je me suis proposé d'instituer une méthode expérimentale permettant de mesurer la vitesse de propagation d'un ébranlement solitaire dans une masse de gaz renfermée dans un tuyau cylindrique, et dont la température ainsi que l'état hygrométrique pussent être rigoureusement déterminés.

J'ai étudié les conditions propres à la faire réussir, et j'ai déterminé la vitesse de propagation dans l'air sec à zéro.

Mais il resterait un grand nombre d'autres expériences à faire, que je n'ai pu aborder à cause de certaines considérations de local et surtout de dépense. On me permettra néanmoins d'en esquisser le plan pour montrer la portée de la méthode.

1° La question de l'identité expérimentale de la vitesse dans une colonne cylindrique et dans un milieu indéfini reste indécise, car le nombre que je trouve se rapproche excessivement près de celui trouvé par Arago et le Bureau des Longitudes en 1822 ($330^{m},64$), et quoique ce nombre diffère notablement du plus grand nombre de ceux trouvés, il ne diffère guère de celui de Goldingham ($331^{m},1$); j'ai d'ailleurs développé plus haut les circonstances météorologiques qui ôtent toute autorité à l'accord d'un plus ou moins grand nombre de résultats obtenus jusqu'ici à l'air libre, car on doit les soupçonner entachés d'une erreur systématique.

J'ai exposé comment ma méthode d'enregistrement pouvait s'appliquer à la mesure de la vitesse de propagation dans une masse d'air indéfinie, sauf à rechercher une loca-

lité où le calme de l'air, à un certain moment de l'année, ne fît pas attendre en vain les instants favorables.

En se procurant des tuyaux d'un très-grand diamètre, 1 mètre, par exemple, on pourrait aussi rechercher si cette augmentation de diamètre n'a pas quelque influence.

2° On peut, par ma méthode, opérer à des températures pour ainsi dire quelconques; rien n'empêche de chauffer à 100 degrés, et même au delà, la baignoire où plonge le tube, et c'est seulement à ces températures extrêmes que la question peut offrir un véritable intérêt.

On pourrait donc opérer sur des vapeurs, soit seules, soit mélangées à des gaz dans de très-fortes proportions.

NOTES.

Note A.

Recherche de la valeur de l'accélération qui conviendrait à la chute de la règle du chronoscope, abstraction faite de la résistance de l'air.

D'après Biot (*Astronomie physique*, t. II, p. 467, tableaux A et B) la longueur λ, réduite au niveau de la mer, du pendule simple qui battrait la seconde sexagésimale de temps moyen à l'Observatoire de Paris par 48° 40′ 14″ de latitude boréale est

		mm
d'après les observations de Kater et Sabine.......		993,860582
—	de Biot, Mathieu et Bouvard.	993,866780
	Moyenne....	993,863681

Nous aurons donc, d'après la valeur de λ exprimée en mètres,

$$\lambda = 0^{m},993863681;$$

si nous portons cette valeur dans la formule

$$1^{s} = \pi\sqrt{\frac{\lambda}{g}},$$

nous trouvons

$$g = 9^{m},8090347$$

pour la valeur de l'intensité de la pesanteur à la latitude indiquée ci-dessus et au niveau de la mer.

D'après une carte intitulée *Paris et ses environs* à $\frac{1}{40000}$, faisant partie du portefeuille des élèves de l'École Polytechnique et extraite de la carte de France levée par les officiers d'état-major, la rue Gouvyon-Saint-Cyr, sur le territoire de l'ancien parc de Neuilly (où se trouvaient établis mes appareils) se trouve distante de l'Observatoire de 5860 mètres en latitude et au nord.

Cette distance traduite en parties de la circonférence donne 3′ 9″,86, de telle sorte que la latitude ψ du lieu des expériences est

$$\psi = 48^\circ 50' 14'' + 3' 9'',86 = 48^\circ 53' 23'',86.$$

Si on appelle ψ_1 la latitude de l'Observatoire, lieu auquel se rapporte le nombre g donné ci-dessus, on sait que la pesanteur g' au lieu dont la latitude est ψ est donnée par la formule

$$g' = g \frac{1 - 0,002588 \cos 2\psi}{1 - 0,002588 \cos 2\psi_1}.$$

On a dans le cas qui nous occupe

$$\cos 2\psi = \cos 97^\circ 46' 47'',72 = -\sin 7^\circ 46' 47'',72,$$
$$\cos 2\psi_1 = \cos 97^\circ 40' 28'' = -\sin 7^\circ 40' 28'';$$

le multiplicateur de g devient égal à $\frac{1,00035038}{1,00034561} = 1,00000472$.

En multipliant par cette quantité la valeur de g indiquée ci-dessus, on trouve

$$g = 9^{m},809081.$$

Cette valeur de l'intensité de la pesanteur est celle qui conviendrait au lieu de nos expériences supposé au niveau de la mer. Or, d'après les indications fournies par deux repères placés dans des rues voisines, on peut fixer à 32 mètres l'altitude de notre station.

Or, on sait que si g' est la pesanteur au niveau de la mer, c'est-à-dire à une distance du centre de la terre $r = 6366000$ mètres,

à une distance $r + z$ et sous la même latitude on aura

$$g'' = g' \frac{r^2}{(r+z)^2},$$

ou par approximation

$$g'' = g' \left(1 - \frac{2z}{r}\right).$$

Ici $z = 32$ mètres, $\frac{2z}{r} = \frac{1}{100000}$ à très-peu près.

On trouve alors

$$g'' = 9^{m},808982.$$

Comme on le voit, ces corrections ne sont pas d'une grande importance; mais il n'en est pas de même de celle qui va suivre.

Le nombre que nous venons de trouver est celui qui conviendrait à un corps tombant dans le vide; il nous faut tenir compte tant de l'air déplacé que de l'air entraîné (en faisant abstraction de la résistance proprement dite de l'air).

Soient :

P le poids du système dans le vide;

p le poids de l'air déplacé;

q le poids de l'air entraîné par adhérence ou autrement;

g'' l'accélération due à la pesanteur si le corps tombait dans le vide;

g''' cette même accélération, le corps tombant dans l'air et en ne tenant compte que de l'air déplacé.

On devra avoir

$$\frac{P}{g''} = \frac{P-p}{g'''},$$

car les forces P et $P - p$ agissent dans les deux cas sur une même masse.

On tire de là

$$g''' = g'' \frac{P-p}{P}.$$

Soit maintenant q le poids de l'air entraîné; sa masse sera $\frac{q}{g''}$; la force $P - p$ qui communiquerait à la masse $\frac{P}{g''}$ une accéléra-

tion g''' ne communiquera à la somme des masses $\frac{P+q}{g''}$ qu'une accélération

$$g^{\text{iv}} = g''' \frac{P}{P+q},$$

et, en remplaçant g''' par sa valeur,

$$g^{\text{iv}} = g'' \frac{P-p}{P+q}.$$

Si nous posons $P - p = P'$, poids apparent dans l'air, il vient

$$g^{\text{iv}} = g'' \frac{P'}{P'+p+q} = \frac{g''}{1+\frac{p+q}{P'}}.$$

Nous avons ici

$$P' = 31^{\text{k}},220.$$

Commençons par évaluer le poids p de l'air déplacé.

Le corps qui tombe se compose d'un cylindre de fonte et d'un prisme de bois.

Le cylindre de fonte pèse $24^{\text{k}},465$. Or la densité de la fonte de fer est en moyenne 7,207; un litre d'air sous la pression de 760 millim. de mercure et à la température moyenne de 10 degrés centigrades pèse $1^{\text{gr}},247$, le poids de l'air déplacé par la masse de fonte sera donc $\frac{24,465}{7,207} \times 1^{\text{gr}},247 = 4^{\text{gr}},23$.

Le prisme de bois qui constitue la règle a $2^{\text{m}},80$ de long et sa section est un carré de 5 centimètres de côté. Son volume en décimètres cubes est égal à $0,5 \times 0,5 \times 28 = 7$ décimètres cubes.

Le poids de l'air déplacé par la règle se trouve alors égal à $7 \times 1^{\text{gr}},247 = 8^{\text{gr}},729$.

En récapitulant :

Poids de l'air déplacé par le cylindre de fonte et accessoires métalliques..............................	$4^{\text{gr}},23$
Poids de l'air déplacé par la règle de bois.............	8,73
$p =$	12,96

Calculons maintenant le poids q de l'air entraîné.

D'après les expériences de Dubuat (1) le volume u d'air entraîné par un corps cylindrique tombant suivant la direction de ses génératrices, sous d'assez faibles vitesses, ce qui est notre cas, pourrait être représenté par l'expression

$$u = 0,705\,A\sqrt{A} + 0,13\,AL.$$

A étant l'aire de la section droite et L la longueur; AL est par conséquent le volume.

Pour la tige on trouve

$$0^{lit},998,$$

pour le cylindre de base

$$1^{lit},942.$$

A ces volumes d'air entraînés *par adhérence*, il faut ajouter un certain autre volume entraîné *par emprisonnement*, et qui est contenu dans le trou dont est percée notre masse de fonte. Ce trou, qui n'est pas complètement cylindrique, a un diamètre moyen de [illegible] centimètres sur une longueur de 17, de sorte qu'on a pour son volume [illegible].

[illegible] éléments, on trouve pour l'air en- [illegible] qui correspond à

[illegible]

[illegible]

$$[illegible] = 18^{gr},38.$$

[illegible]

$$[illegible] = [illegible]0005887,$$

[illegible] on trouve

$$[illegible] 9^{m},80321[illegible].$$

[illegible] coup d'œil en arrière pour discuter le [illegible] sur lequel on doit raisonnablement compter [illegible] que nous venons de trouver.

[illegible] le nombre [illegible] dans lequel nous pouvons [illegible] cinq premiers chiffres comme absolument

(1) [illegible] Mécanique industrielle, p. 588.

ıcts, vu la concordance des expériences faites avec une sorte solennité par des observateurs tels que Biot, Mathieu, etc. Pour ɔir g, nous avons multiplié le nombre λ par π^2, sur lequel nous ɔns eu soin de ne conserver aucune erreur pouvant affecter ısiblement le produit. Nous considérerons donc comme exacts cinq premiers chiffres de g ou $9^m,8090$.

La correction de latitude qui nous a donné g' n'a pas modifié s cinq premiers chiffres, elle est d'ailleurs fort petite.

La correction d'altitude qui donne g'' est à très-peu près $\frac{1}{0000}$ de g; en admettant qu'il y ait une incertitude de $\frac{1}{5}$ sur :te correction, au point de vue théorique ou expérimental, l'erur à craindre sur g'' ne serait que de $\frac{1}{500000}$ de sa valeur, et sserait toujours intact le cinquième chiffre significatif de g''.

Les corrections relatives à l'air entraîné ou déplacé sont d'un tre ordre.

Ces corrections n'offrent aucune incertitude au point de vue éorique, elles s'appuient sur les théorèmes fondamentaux de la ʳnamique, mais l'évaluation de ces quantités peut laisser prise à :rreur.

Il n'y a pas à se préoccuper de l'erreur résultant des mesures ˇises, cette erreur est insignifiante relativement au volume. La ıleur relative des corrections dont il s'agit est plus petite que s $\frac{18}{30000}$ de g; or sur ces $\frac{18}{30000}$ il y en a plus de 13 dont on eut regarder l'évaluation comme exacte, ce sont ceux qui ont ıpport à l'air déplacé et au peu d'air emprisonné; les 5 autres roviennent de la considération de l'air entraîné que nous avons valué en nous servant des formules données par Dubuat. En ıpposant que l'incertitude sur ce point soit égale aux $\frac{2}{5}$ de la aleur de cette correction, il y aurait de ce chef une incertitude ur g^{IV} de $\frac{1}{15000}$.

Il y aurait enfin à se préoccuper des variations qui surviennent lans le poids de l'air par suite des changements de l'état hygro-

métrique, de la température et de la pression barométrique; en thèse générale, elles sont loin d'être négligeables, mais il n'y a guère lieu de s'en préoccuper dans ce cas-ci, parce que dans tout le cours des expériences la température s'est peu écartée de la température moyenne 10 degrés que j'ai adoptée pour le calcul de la correction; l'influence des changements de pression est d'ailleurs beaucoup moins sensible que celle de la température. Pour tenir compte d'ailleurs de cette cause de perturbation, nous élèverons à $\frac{1}{10000}$ l'incertitude totale sur g^{iv}.

Cherchons maintenant quelle influence pourra avoir sur la mesure du temps une incertitude de $\frac{1}{10000}$ sur la valeur de l'accélération.

On a entre l'accélération γ et le temps t que le corps met à tomber d'une hauteur e la relation

$$t = \sqrt{\frac{2e}{\gamma}}.$$

En prenant les logarithmes

$$\log t = \frac{1}{2}\log 2e - \frac{1}{2}\log\gamma,$$

et en différentiant par rapport à γ

$$\frac{dt}{t} = -\frac{1}{2}\frac{d\gamma}{\gamma}.$$

En d'autres termes, l'incertitude relative sur le temps est constante et égale à la moitié de l'incertitude relative sur l'accélération; elle sera donc dans ce cas-ci de $\frac{1}{20000}$.

Cela est d'ailleurs vrai, non-seulement pour un temps compté à partir de l'origine du mouvenent, mais encore pour un temps t quelconque compté à partir d'une époque t_1 quelconque.

En effet, l'incertitude absolue sur le temps t_1 est $\frac{1}{20000}t_1$; l'incertitude absolue sur le temps $t_1 + t$ est $\frac{1}{20000}(t_1 + t)$; l'incerti-

tude absolue sur l'intervalle t sera donc

$$\frac{1}{20000}(t_1 + t - t_1) = \frac{1}{20000}t.$$

L'incertitude relative sur t sera donc encore $\frac{1}{20000}$.

Il faut en effet remarquer que dans cette manière d'évaluer le temps d'un phénomène par la différence entre les époques de son commencement et de sa fin, les incertitudes provenant de la valeur de l'accélération sont toujours de même sens et par conséquent se retranchent.

Avant de quitter ce sujet, il n'est pas inutile d'examiner l'influence des erreurs de lecture ou de pointage.

L'erreur absolue sur le temps est évidemment égale à l'erreur sur l'espace divisée par la vitesse du chronoscope à l'instant du pointage, cette vitesse a pour expression $\sqrt{2\gamma e}$. Supposons $e = 1^m$, c'est ce qui avait le plus souvent lieu lors du premier pointage; admettons que l'erreur possible tant sur la lecture que sur la position du point soit de 2 dixièmes de millimètre, comme pour $e = 1^m$, la vitesse est supérieure à 4 mètres par seconde, l'erreur absolue sur le temps sera inférieure à $\frac{0,0002}{4} = 0^s,00005$. Au moment du second pointage $e = 2^m,5$ environ; la vitesse est supérieure à 7 mètres, l'erreur absolue sera inférieure à $\frac{0,0002}{7} = 0^s,00003$.

L'erreur absolue maximum sera donc inférieure à $0^s,00008$ et *à fortiori* à 0,0001. Comme l'intervalle de temps que l'on mesure est un peu plus grand que $\frac{1}{5}$ de seconde, on voit que l'erreur relative maximum sur cet intervalle de temps est dans ces conditions inférieure à $\frac{1}{2000}$. La combinaison d'un grand nombre d'observations rendra l'erreur relative probable excessivement faible, et on peut en quelque sorte négliger l'erreur de lecture ou de pointé, du moment où on a le loisir de multiplier les observations.

NOTE B.

Étude expérimentale de l'influence de la résistance de l'air sur la chute du chronoscope.

La question de la résistance de l'air est loin d'être complétement élucidée, même dans les cas les plus simples, et à plus forte raison dans le cas d'un corps aussi compliqué de forme que mon chronoscope. Eu égard à cette forme et à la valeur des vitesses dont il est animé dans sa chute, il y avait lieu de soupçonner l'influence de remous venant ôter toute possibilité de prévoir quel pouvait être sur son mouvement l'effet de la résistance de l'air. Je résolus donc d'aborder la question par l'expérience.

La loi inconnue du mouvement de notre corps tombant doit être évidemment telle, que si, à des intervalles de temps égaux, mais d'ailleurs inconnus, nous venons pointer sur ce corps, la valeur de ces intervalles déduite de la loi que nous voulons éprouver devra se trouver la même. J'avais d'abord songé, pour mettre cette idée en pratique, à recourir à l'emploi d'un diapason, soit en lui faisant tracer sur la règle recouverte de noir de fumée une série de vibrations, soit en déterminant à chaque vibration la production d'une étincelle d'induction qui aurait laissé sa trace sur cette règle. Mais l'une ou l'autre de ces méthodes m'ayant paru comporter certaines difficultés, dans le détail desquelles il serait trop long d'entrer, j'en ai employé une autre que je vais décrire.

Il est une chose que nous pouvons affirmer tout d'abord, c'est que, quelle que soit l'influence de la résistance de l'air sur le mouvement du corps tombant, cette influence est très-faible pendant les premiers instants de la chute; étant donné un intervalle de temps déterminé, mais inconnu, nous ne commettrons donc qu'une très-faible erreur en le pointant dans les premiers instants de la chute et l'évaluant comme si celle-ci n'éprouvait aucun effet de la résistance de l'air; si maintenant nous cherchons à évaluer ce même intervalle de temps en le pointant à un autre moment de la chute, nous pourrons tenir pour exacte la loi supposée de mouvement qui nous donnera la même valeur pour cet intervalle de temps déduit de la position des nouveaux pointés. Si on suppose cet intervalle de temps répété n fois de suite à compter de

l'origine du mouvement, il est facile de voir que ce procédé revient à la détermination d'une courbe par $n+1$ points. Comme dans ce cas-ci on peut être autorisé à admettre que les changements d'allure de la courbe qui représenterait la loi du mouvement ne se font pas brusquement, et que cette courbe ne doit s'écarter que graduellement et toujours dans le même sens de la parabole $e=\frac{1}{2}\gamma t^2$, je me suis contenté de faire $n=2$. Ce n'est d'ailleurs pas pour économiser la peine que j'ai ainsi restreint le nombre des épreuves à faire subir à la loi supposée de la chute, mais c'est parce que la précision de ces épreuves a pour condition nécessaire une grande approximation relative sur la valeur de l'intervalle de temps qu'on a la prétention de reproduire toujours le même, il y a donc intérêt à prendre cet intervalle aussi grand que possible.

Un électro-aimant A (*fig.* 8, *Pl. II*) soutient une sorte de petit boulet tronconique B, en fer, pesant près de 200 grammes. Ce petit boulet, qui est représenté à une plus grande échelle dans la *fig.* 9, porte un petit tourillon c en laiton, qui est destiné à le centrer lorsqu'il est supporté par l'électro-aimant A; il présente en outre à sa partie supérieure une espèce de rebord tranchant bb. Pendant la chute du boulet B, ce rebord accroche l'extrémité i d'un ressort, et interrompt ainsi un courant traversant un appareil d'induction de M. Ruhmkorff, de manière à provoquer une étincelle qui laisse sa trace sur la règle du chronoscope; à une seconde rencontre qui a lieu avec un ressort i', il y a production d'une nouvelle étincelle. Comme les points i et i' sont absolument invariables de position, tant l'un par rapport à l'autre que par rapport à l'origine de la chute du boulet B, on voit que le même intervalle de temps devra toujours séparer les instants où éclateront les deux étincelles, abstraction faite des erreurs qui pourront être dues, soit au balancement du boulet, soit à la production de ces étincelles. Ces erreurs ne sont pas nulles, voilà pourquoi il faut donner une certaine valeur à l'intervalle de temps qui s'écoule entre les moments dont il s'agit. Dans l'installation que j'ai réalisée, la distance de i à l'origine du mouvement du tranchant b était égale à $0^m,3466$ et celle de i à i' de $0^m,811$.

Le courant qui anime l'électro-aimant A traverse l'interrupteur de la *fig.* 7; on peut donc faire en sorte que l'étincelle corres-

pondant à l'interruption qui se fait en i tombe sur telle partie de la règle que l'on voudra. J'ai pointé 31 fois dans le bas de la règle, et 33 fois dans le haut; en estimant le temps d'après la formule $t = \sqrt{\dfrac{2c}{9^{m},803212}}$, j'ai trouvé pour la valeur de l'intervalle de temps considéré,

Moyenne des 31 déterminations faites dans le bas de la règle...........	$0^{s},220503$
Moyenne des 33 déterminations faites dans le haut de la règle..........	$0^{s},220485$
Différence.......	$0^{s},000018$

L'évaluation de l'intervalle en question se trouve donc être un peu trop petite quand on la conclut des déterminations faites dans le haut de la règle, ce qui indique, comme on devait s'y attendre, que la chute se fait un peu moins rapidement que ne l'indique l'expression $c = \frac{1}{2}\gamma t^2$. Mais la différence est bien faible; l'erreur relative qui en résulte est seulement $\dfrac{0,000018}{0,22} = \dfrac{1}{12000}$; en admettant même qu'elle atteigne $\dfrac{1}{10000}$, une telle erreur relative sur la mesure du temps peut être négligée.

J'ai donc construit une table de chute en prenant pour accélération le nombre ci-dessus établi (Note A) $9^{m},803212$. Toutes les évaluations de temps contenues dans le Mémoire ont été faites au moyen de cette table.

NOTE C.

Détermination de la valeur du chemin parcouru rectilignement par l'ébranlement.

Le chemin parcouru rectilignement par l'ébranlement se compose d'une part de deux fois la distance des plans verticaux représentés par les droites UV, U'V' (*fig.* 9, *Pl. III*), et d'autre part de la somme des distances des membranes *cc* et *c'c'* au plan UV.

Mesure de la distance UV — U′V′. — Il faut apporter à cette mesure des soins particuliers, afin de pouvoir considérer comme négligeable l'erreur sur la mesure de la distance; si on veut, en effet, que cette erreur relative ne soit que $\frac{1}{10000}$, on voit que la difficulté est à peu près du même ordre que celle de la mesure d'une longueur de 1 mètre à un dixième de millimètre près; et une telle mesure demande déjà des soins.

Voici comment j'ai opéré.

Je me suis procuré deux règles de fer d'une longueur de 2 mètres à très-peu près, que j'ai numérotées 1 et 2. Les bouts de ces deux règles étaient en acier trempé et travaillés très-exactement de manière à présenter des arêtes vives et à présenter des plans bien parallèles entre eux.

Je disposais ces règles bien de niveau, le plus près possible du tuyau de zinc, et je les portais l'une au bout de l'autre, en ayant soin de ne pas les faire se toucher. Pour estimer l'intervalle resté entre elles, lequel devait toujours être inférieur à $\frac{1}{2}$ millimètre, j'appliquais une petite lame de cuivre taillée en biseau et portant deux petits traits, dont la distance a été trouvée ensuite égale à $0^{mm},464$. J'évaluais à l'œil, armé d'une loupe, l'intervalle laissé entre les extrémités des règles et je l'exprimais en dixièmes de la distance des deux traits tracés sur le cuivre; cet intervalle était toujours une fraction plus petite que l'unité. Comme on apprécie très-bien $\frac{1}{10}$ d'un petit espace, on peut donc admettre que l'intervalle entre les règles était connu à $\frac{1}{20}$ de millimètre près.

En opérant ainsi, j'ai trouvé qu'à la température de 9 degrés la distance UV — U′V′ contenait 9 fois la règle n° 1, 8 fois la règle n° 2, $10^{fois},9$ l'intervalle des deux petits traits tracés sur la lame de cuivre, et une longueur de $1^{M},5388$ mesurée avec un mètre d'acier divisé en millimètres et qui, d'après une comparaison faite antérieurement, pouvait être regardé comme exact.

Par une comparaison faite au Conservatoire des Arts et Métiers, avec l'aide de M. Silbermann, le conservateur des collections de cet établissement, j'ai trouvé les valeurs que voici pour les lon-

gueurs des règles à zéro,

règle n° 1	$2^{m},000200$
règle n° 2	$2,000315$

en adoptant pour coefficient de dilatation du fer le nombre 0,00001225, on trouve

9 fois la règle n° 1 à la température de 9°	=	$18^{m},00378$
8 » 2 »	=	16,00428
10,9 fois l'intervalle des deux petits traits..	=	0,00506
		1,53880
		35,55192

Le tube de zinc était à une température un peu supérieure à celle des règles; sa température était de 9°,5. En adoptant 0,00003 pour le coefficient de dilatation du zinc on trouve pour la distance UV — U'V', supposée à zéro, la valeur $\frac{35^{m},55192}{1,000285} = 35^{m},54178$ dont le double est

$$71^{m},08356.$$

Détermination de l'intervalle compris entre les membranes et le plan UV. — *Correction relative à la différence des températures de l'air dans cette portion et dans la partie baignée du tuyau.*

Il résulte de mesures prises sur l'appareil

distance de *cc* au plan UV	=	$0^{m},2585$
» *c'c'* »	=	0,5015
λ somme de ces distances	=	0,7600

Appelons L toute la portion du trajet qui se trouve à la température T de la baignoire, λ étant à la température θ, l'intervalle de temps employé par l'ébranlement à parcourir le trajet total sera

$$[1] \qquad t = \frac{L}{V_T} + \frac{\lambda}{V_\theta},$$

V_T et V_θ étant les vitesses correspondantes aux températures T et θ.

D'après la formule admise de variation de la vitesse avec la température, qui, ne fût-elle pas exacte, est certainement assez approchée pour être employée dans ce cas sans erreur sensible, on a

$$V_\theta = V_T \sqrt{\frac{1+\alpha\theta}{1+\alpha T}},$$

ou par une approximation bien suffisante

$$V_\theta = \frac{V_T}{\sqrt{1+\alpha(T-\theta)}};$$

en remplaçant V_θ par cette valeur dans l'équation [1], il vient

$$t = \frac{1}{V_T}\left[L + \lambda\sqrt{1+\alpha(T-\theta)}\right],$$

et par approximation

$$t = \frac{1}{V_T}\left[L + \lambda\left(1 + \alpha\frac{T-\theta}{2}\right)\right].$$

Pour tenir compte de la différence des températures en question, il n'y aura donc qu'à ramener λ, supposée mesurée à zéro, à la température $\frac{T-\theta}{2}$ avec le coefficient de dilatation des gaz.

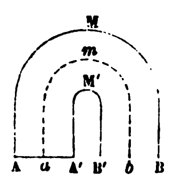
Note D.

Détermination de la valeur acoustique du coude. — Expériences accessoires.

Ainsi que nous l'avons expliqué ci-dessus et comme l'indique la *fig.* 9, *Pl. III*, notre tuyau présente vers son milieu un coude dont la révolution est précisément égale à une demi-circonférence. On doit immédiatement se demander quelle serait la longueur du chemin rectiligne qu'un ébranlement parcourrait dans le même temps. L'idée la plus naturelle, et qui, comme on va le voir, s'écarte très-peu de la réalité, est celle qui consiste à admettre que cette longueur doit être celle de la circonférence centrale du tore auquel appartient ce coude.

En réalité, ce coude est un demi-tore dont les extrémités se raccordent par deux bouts cylindriques; mais peu importe, parce

que la ligne centrale *amb* sera toujours la moyenne entre les deux lignes AMB et A′M′B′ qui résultent d'une coupe faite dans la sur-



face perpendiculairement à l'axe de révolution de ce tore, et passant par le lieu des centres de la circonférence génératrice.

En mesurant sur l'appareil ces deux lignes au moyen d'une lame étroite, flexible, j'ai trouvé

$$\text{AMB} = 0^{\text{m}},284$$

et

$$\text{A}'\text{M}'\text{B}' = 0^{\text{m}},093\,;$$

d'où

$$amb = 0^{\text{m}},1885.$$

Quoiqu'il fût très plausible d'admettre l'exactitude de l'hypothèse que nous venons de faire, ou sinon bien permis de négliger l'erreur qui pouvait en résulter, il m'a paru utile de faire quelques expériences propres à faire reconnaître d'une manière précise l'action d'un coude du genre de celui-ci, qui est très-brusque, comme on peut le remarquer d'après la figure. J'ai cherché, par un procédé différentiel qui va être décrit, à mesurer directement la longueur de tuyau rectiligne équivalente à ce coude.

A cet effet, j'ai fait exécuter par M. Cavaillé-Coll deux embouchures de tuyau d'orgue, aussi exactement semblables que possible, auxquelles j'ai adapté deux bouts du même tuyau de zinc qui avait servi dans mes expériences, de 2 mètres environ de longueur chacun; l'un de ces tuyaux était à tirage.

J'envoyais le vent d'une soufflerie dans un grand sac en caoutchouc légèrement chargé, et de là dans un court tuyau se bifurquant pour distribuer l'air aussi également que possible dans les deux porte-vents de mes tuyaux. Avec ces précautions pour assurer la constance et l'égalité du vent, il me fut possible d'accorder les tuyaux avec assez de précision pour qu'une variation de

longueur de 1 millimètre fût nettement accusée par des battements.

L'accord obtenu, je mesurais la longueur de chaque tuyau depuis son extrémité, qui était déterminée par une section faite bien perpendiculairement à l'axe, jusqu'au plan *ab* qui forme le



fond du tuyau. J'ai fait un grand nombre d'expériences en combinant diversement les deux embouchures et les deux tuyaux, et j'ai constamment trouvé que l'une des deux embouchures exigeait que le tuyau auquel elle était adaptée fut de 1 millimètre plus long que celui qui était marié à l'autre embouchure. Peu importe d'ailleurs la cause de cette différence, qui tenait peut-être à quelque obliquité des fonds *ab*; le point intéressant était de ne la pas laisser échapper.

Mes embouchures étant ainsi étudiées, je remplaçai l'un des tuyaux droits par un tuyau dans lequel le coude même qui avait servi à mes expériences se trouvait interposé à un point qui différait notablement du milieu; je variais la disposition en plaçant le coude tantôt en deçà, tantôt au delà de ce milieu. A chaque changement de disposition, je mettais les tuyaux d'accord; je constatais aussi que l'accord se maintenait sans qu'il fût besoin de rien modifier quand par une augmentation dans la force du vent on venait à faire octavier les tuyaux. J'ai remarqué que le son du tuyau coudé était sensiblement moins pur que le son du tuyau droit.

En mesurant les longueurs des parties rectilignes des deux tuyaux, j'ai trouvé que la valeur acoustique du coude de AA′ en BB′ était égale à $0^{m},1952$.

Comme d'ailleurs dans cette longueur il y a deux parties rectilignes valant ensemble 5 centimètres, si nous les retranchons de cette valeur, ainsi que de celle de la ligne moyenne *amb*, nous trouvons :

Ligne courbe moyenne mesurée.............	$= 0^{m},1452$
Valeur acoustique de la partie courbe du coude.	$= 0,0067$
Différence............ ...	$0,1385$

A l'extrémité *a* on mettait une petite quantité d'une encre grasse; la membrane étant soulevée par l'ébranlement que lui communiquait la masse gazeuse, la pointe venait rencontrer la règle du chronoscope et y laissait une trace.

Les expériences faites par cette méthode ont donné des résultats qui ne paraissaient pas différer sensiblement de ceux obtenus plus tard par la méthode de pointage élastique; cependant l'intensité de l'ébranlement est bien différente dans les deux cas. Diverses causes m'ont fait abandonner l'emploi des capsules fulminantes, qui offrait plusieurs inconvénients : le premier c'est qu'elles mélangent à l'air contenu dans le tube des produits gazeux dont il est impossible de saisir l'influence, et dont d'ailleurs la quantité est sans cesse variable; le second beaucoup plus important était la valeur notable du temps perdu du pointage; en effet, pour venir rencontrer la règle, la pointe *a* doit mettre un temps non négligeable à parcourir les 2 ou 3 millimètres qui l'en séparent, et comme d'ailleurs la règle oscille toujours un peu, il en résulte que, d'un coup à l'autre, on peut trouver des différences atteignant à une fraction notable de seconde.

Ces expériences m'ont fourni l'occasion de faire deux observations intéressantes.

La première est relative à la presque instantanéité du contact entre des corps suffisamment durs. Dans ces expériences, la règle du chronoscope était un prisme de sapin plaqué de houx, sur lequel était tracée une division. Or, lorsque la pointe *a* rencontrait cette règle, même dans le bas de sa course, alors que celle-ci possédait 7 mètres de vitesse, on ne pouvait apercevoir aucun signe indiquant que la pointe eût traîné sur la règle d'une façon appréciable.

La seconde observation est un fait singulier offert par le caoutchouc vulcanisé. Lorsque, après un grand nombre de coups, les membranes étaient hors de service et qu'en les démontant, on les laissait revenir sur elles-mêmes, on trouvait que la partie centrale était plus épaisse que les parties adjacentes; un plissement rayonnant autour de cette partie centrale indiquait bien clairement que c'était par une force de contraction de cette partie centrale supérieure à celle des parties adjacentes que son épaississement avait lieu, et non par un véritable gonflement de la matière. Il résulte-

rait de là que, par les chocs très-vifs et multipliés de la membrane contre le bouton métallique qu'elle devait mettre en mouvement, le coefficient d'élasticité du caoutchouc aurait augmenté à l'endroit où s'était faite la pression. C'est un nouveau fait curieux à enregistrer dans l'histoire de cette singulière substance.

Note F.

Détails sur la construction du grand thermomètre à réservoir en fer de 36 mètres de longueur.

J'ai dit que j'avais eu l'intention d'opérer à des températures différentes de zéro, mais que le thermomètre que j'avais disposé pour prendre la température moyenne de la baignoire dans toute sa longueur, c'est-à-dire 36 mètres, après avoir subi une épreuve satisfaisante de près d'une année, s'était tout à coup dérangé pendant les expériences. En raison du succès, d'une part, et de l'insuccès, de l'autre, on trouvera peut-être quelque intérêt à connaître la manière dont j'avais disposé cet appareil.

Je m'étais procuré des bouts de tuyaux de fer creux tels que celui qui est employé pour les conduites d'eau et de gaz, en bouts de 4 à 5 mètres, du plus petit calibre possible, c'est-à-dire 8 millimètres environ. Après avoir chauffé ces tubes au rouge à peine naissant pour détruire les matières grasses dont ils sont imprégnés, je les nettoyais; puis, leur ajustant un robinet à une extrémité, je les remplissais de mercure, que je pesais ensuite. Mes différents tronçons étaient ainsi jaugés, et, mesurant leur longueur, je pouvais connaître leur section. Prenant pour point de départ la section la plus faible, je recherchais pour chaque tronçon quel diamètre il fallait donner à un fil de fer de même longueur que j'y introduisais, pour que tous les tronçons eussent la même section effective. Cette précaution est importante, car il faut que toutes les parties du réservoir thermométrique soient influencées par le milieu ambiant proportionnellement à leur longueur.

Les choses étant ainsi préparées, les divers tronçons furent réunis au moyen de raccords taraudés, dans lesquels ils vissaient à force, de manière à faire gripper un peu les filets; de plus, les bords des raccords étaient rivés sur les tubes. Le tube de 36 mètres, ainsi obtenu, fut bouché par un bout et reçut de l'autre un

entonnoir en fer raccordé au moyen d'une bride à collier doublement conique; cet entonnoir servait à le remplir de mercure. Pour cette opération le long tube fut suspendu de 2 mètres en 2 mètres à une série de poteaux, de telle façon qu'il se trouvât notablement incliné; alors, avec une grille de 1 mètre de longueur couverte de charbons incandescents, je fis bouillir le mercure en commençant par la partie inférieure. Une fois le mercure ainsi purgé d'air et d'humidité, l'entonnoir fut enlevé et remplacé par un tube de verre divisé en parties d'égale capacité. Chaque division, qui avait plus de 1 millimètre de longueur, correspondait, à très-peu près, à $\frac{1}{10}$ de degré centigrade. Ce long réservoir thermométrique était placé dans la baignoire entre les deux tubes de zinc, et des fils de fer étaient placés de distance en distance pour le soutenir.

Pour connaitre la valeur thermométrique des divisions, j'attendis des circonstances atmosphériques convenables pour assurer la constance et l'uniformité de la température de la baignoire sur toute sa longueur. Pour apprécier cette température, j'y promenais, de 2 mètres en 2 mètres, deux thermomètres étalons donnant la température, l'un de la partie supérieure de l'eau, l'autre de la partie inférieure. Cette température moyenne résultait donc de trente-six observations. Les valeurs des températures ainsi obtenues furent portées en ordonnées, les indications du thermomètre de fer l'étant en abscisses. Des chiffres placés à côté des points indiquaient le numéro d'ordre des expériences de comparaison qui furent faites à des dates différentes. Il est assez curieux que tous ces points, sauf un, se trouvèrent rangés sur deux droites parfaitement parallèles, et que l'on passait d'un numéro d'ordre au numéro suivant en marchant le long de ces deux droites. La cause de cette distribution singulière des points en question me semble résider dans ce fait, que les comparaisons ont été faites, soit par des températures ascendantes, soit par des températures descendantes d'un jour à l'autre. Les observations faites aux températures ascendantes se trouvent sur la droite supérieure; celles faites aux températures descendantes sur l'autre. Il en résulterait que le thermomètre aurait marqué trop haut quand la température allait en augmentant, trop bas dans le cas contraire. Ceci trouverait son explication dans cette hypothèse,

que le tube de 36 mètres qui formait le réservoir éprouvait de la gêne à se mouvoir sur ses supports, et que la dilatation était toujours en retard des mouvements de la température du bain. Si l'on voulait employer à nouveau un thermomètre de ce genre, il faudrait le supporter par un grand nombre de petits flotteurs, de façon que les dilatations et les contractions puissent se faire avec une entière liberté.

J'ai dit qu'après avoir résisté près d'une année, c'est-à-dire pendant les expériences préliminaires, le thermomètre s'était dérangé progressivement. Le sens de ce dérangement indiquait, non une perte, mais au contraire une augmentation du contenu du réservoir. Il est probable que quelque fissure se sera ouverte dans le métal, et que l'eau ou des gaz auront pénétré dans le réservoir par un effet de dialyse. Les tubes de fer grossiers doivent, je pense, être évités dans la construction d'un appareil de ce genre, et il serait désirable aussi que les raccords fussent brasés, c'est-à-dire soudés entre eux au cuivre.

Note G.

Démonstration expérimentale de la réflexion d'un ébranlement à l'extrémité d'un tuyau ouvert.

La théorie des tuyaux ouverts est fondée, comme on le sait, sur ce principe, qu'à l'extrémité du tuyau qui est en communication avec l'atmosphère, il y a réflexion des ébranlements sonores avec conservation du signe de la vitesse vibratoire. A l'aide du long tuyau qui m'a servi dans les expériences ci-dessus décrites, il est facile de démontrer expérimentalement cette réflexion pour un ébranlement isolé.

A cet effet, on enlève (*fig.* 8, *Pl. II*) le tambour qui porte la membrane de caoutchouc *cc*. Si alors on vient à frapper avec le doigt ou un petit marteau approprié la membrane *c' c'*, on la voit au bout d'un certain intervalle de temps se soulever sous l'influence de l'ébranlement réfléchi. Quand l'ébranlement initial est suffisamment énergique, on peut le voir se répercuter ainsi deux et même trois fois.

Note H.

Sur une nouvelle disposition du chronoscope.

L'appareil que j'ai employé pour la mesure du temps n'est pas un appareil transportable; il demande une installation toute spéciale, qui devra nécessairement en faire restreindre les applications : il faut toutefois remarquer que la disposition que j'ai réalisée avait pour objet de permettre, non-seulement un pointage électrique, mais aussi un pointage et même un tracé mécanique.

Pour le cas où l'on peut se contenter d'un pointage électrique, j'ai mis à l'étude un appareil fondé toujours sur les mêmes principes, mais infiniment plus simple. Une masse d'un poids modéré, 1 kilogramme, par exemple, est suspendue par un fil métallique très-fin et très-court; à un moment donné une étincelle provenant d'un condensateur rompt le fil; la masse, abandonnée à l'action de la pesanteur, tombe entre deux règles métalliques : l'une de ces règles est argentée et porte une division en millimètres, l'autre est une simple lame de cuivre. La masse tombante est recouverte d'une enveloppe isolante; elle est traversée par un fil de platine très-fin, noyé dans un tube de verre présentant une pointe du côté de la règle divisée, et aboutissant à une petite plaque métallique du côté de la règle non divisée; l'étincelle d'induction qui sert de signal aux périodes d'un phénomène que l'on veut enregistrer passe de la règle non divisée au fil qui traverse la masse, et de là va frapper la règle divisée, qui est préparée à l'iodure d'argent, suivant les procédés précédemment détaillés.

Comme on le voit, un appareil de ce genre est éminemment transportable; il ne demande de hauteur que celle que l'on veut donner à la règle; enfin, la masse qui tombe étant comparativement légère, il n'est pas nécessaire d'avoir recours, pour amortir sa chute, à des appareils compliqués et résistants.

ACTIONS DÉCOMPOSANTES D'UNE HAUTE TEMPÉRATURE SUR QUELQUES SULFATES;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans l'analyse de certains engrais, tels que le guano, les coprolithes, etc., on est assez fréquemment conduit à doser la chaux à l'état de sulfate, en appliquant un procédé imaginé par Berzélius pour séparer cette terre de ses combinaisons avec l'acide phosphorique. Le sulfate calcaire lavé avec de l'eau mêlée à de l'alcool est séché, puis calciné.

J'ai cru remarquer que ce procédé ne donnait plus aujourd'hui des résultats aussi certains que ceux que l'on en obtenait autrefois, à une époque où le chauffage par le gaz n'était pas introduit dans mon laboratoire, et, à plusieurs reprises, j'ai eu l'occasion de constater que le poids du sulfate de chaux ne devenait fixe qu'autant que l'on modérait la durée et l'intensité de la calcination. C'est ainsi que je fus amené à soupçonner que les sulfates alcalino-terreux ne résistaient pas à la chaleur rouge, comme on l'admet généralement. J'ai trouvé, en effet, que le sulfate de chaux est décomposé à une température n'excédant peut-être pas de beaucoup celle à laquelle le carbonate de chaux abandonne l'acide carbonique, et que, par l'action du feu, l'acide sulfurique est expulsé du sulfate de magnésie, du sulfate de plomb, du sulfate de strontiane et du sulfate de baryte. Cette expulsion exige une température bien supérieure à celle reconnue nécessaire pour dissocier l'acide sulfurique libre en oxygène et en acide sulfureux; c'est là une conséquence de l'affinité respective des diverses bases pour l'acide, et la chaleur plus ou moins forte qu'il faut produire pour opérer la décomposition d'un sulfate donne en quelque sorte la mesure de cette affinité. Ainsi l'on doit

avoir recours à une température bien plus intense pour décomposer les sulfates de strontiane et de baryte que pour décomposer les sulfates de chaux, de magnésie et de plomb.

Dans mes expériences je me suis servi de deux foyers :

1° Un bec à gaz de Bunsen alimenté d'air par un soufflet; c'est une soufflerie d'émailleur servant à travailler le verre, et donnant un feu suffisant pour attaquer les silicates par le carbonate de chaux, afin de les analyser suivant l'ingénieuse méthode de M. Henri Sainte-Claire Deville.

2° L'appareil de M. Schlœsing, l'un des instruments les plus précieux que la chimie docimastique ait acquis dans ces dernières années, et à l'aide duquel on obtient aisément la température de la fusion du fer.

Les sulfates étaient placés dans de petits creusets en platine fermés tantôt par un couvercle simplement juxtaposé, tantôt par un couvercle à rebord assurant une fermeture plus parfaite. J'indique ces détails parce qu'il m'a semblé évident que la décomposition de certains sulfates, comme la volatilisation des sulfates alcalins, était accélérée par l'accès et le renouvellement de l'air, conformément aux observations de Gay-Lussac sur l'influence d'un courant de gaz dans la transformation du calcaire en chaux vive, observations qui sont devenues le point de départ d'expériences d'un haut intérêt exécutées récemment par M. Debray.

Sulfate de chaux. — On a employé du sulfate lamellaire d'une grande pureté.

Sa composition correspondait à la formule

$$CaO, SO^3 + 2HO :$$

CaO	32,56
SO^3	46,51
HO	20,93
	100,00

I. 0gr,500, chauffés pendant vingt minutes au chalumeau à gaz ont laissé pour résidu :

	gr
Chaux	0,163
On aurait dû obtenir	0,1628

Le sulfate a d'abord fondu.

Par l'addition d'un peu d'eau, la chaux s'est échauffée; on a dissous l'hydrate dans l'acide chlorhydrique; la dissolution n'a pas été troublée par le chlorure de baryum.

II. 2 grammes de sulfate contenant théoriquement : chaux 0gr,6512, ont été chauffés à l'appareil de Schlœsing.

	gr
Après dix minutes de feu, le résidu a pesé.	0,700
Après dix autres minutes	0,652

C'était de la chaux pure; elle s'est hydratée avec dégagement de chaleur. La dissolution dans l'acide chlorhydrique ne renfermait pas d'acide sulfurique.

Sulfate de magnésie. — Gay-Lussac a remarqué que lorsque l'on calcine le sulfate de magnésie au rouge cerise, il y en a toujours une petite quantité de décomposée, donnant naissance à des flocons de magnésie qu'on aperçoit dans la dissolution du sulfate après la calcination (1).

Il y avait là un indice de la décomposition du sulfate de magnésie par la chaleur, et il est clair que la quantité de base mise en liberté devait dépendre de la durée de la calcination et de la température à laquelle elle avait lieu; cependant Gay-Lussac a considéré cette quantité comme une constante dont il s'est servi pour corriger les résultats de ses analyses.

Le sulfate de magnésie, privé d'eau, est formé de :

Mg O	33,33
SO^3	66,67

	gr	
I. On a chauffé au chalumeau à gaz	0,500	de ce sulfate.
On a obtenu pour résidu	0,167	
Le nombre théorique étant	0,1667	

(1) Gay-Lussac, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIII, p. 310.

La magnésie adhérait fortement aux parois du creuset; le couvercle en était garni, ce qui fait présumer que la chaleur ayant été appliquée trop brusquement, de la magnésie avait pu être entraînée par le dégagement des gaz provenant de la décomposition de l'acide sulfurique.

La dissolution de cette magnésie dans l'acide chlorhydrique ne renfermait pas d'acide sulfurique.

II. $0^{gr},304$ de sulfate ont été chauffés au chalumeau à gaz, dans un creuset ouvert.

Le sulfate a fondu, s'est tuméfié, par suite du dégagement de gaz, puis la matière s'est concrétée.

Après un quart d'heure de chaleur blanche le résidu a pesé	$0^{gr},101$
Le nombre théorique étant	0,1013

La magnésie ne renfermait pas de sulfate.

III. On a chauffé à l'appareil Schlœsing, dans un creuset couvert, $1^{gr},971$ de sulfate.

Après huit minutes de feu, le résidu a pesé	$0^{gr},654$
Le nombre théorique étant	0,6569

La magnésie était frittée; elle s'est hydratée très-lentement.

L'acide chlorhydrique étendu l'a dissoute; la dissolution ne contenait pas d'acide sulfurique. Cette indifférence de la magnésie pour l'eau et pour l'acide chlorhydrique provenait sans doute de la haute température qu'elle avait supportée. Cette température avait dépassé celle de la fusion du fer, car une des branches du support en platine sur lequel reposait le creuset éprouva un commencement de fusion.

Sulfate de strontiane.

Base	56,43
Acide	43,57

C'était un échantillon de célestine d'une remarquable *pureté*.

I. $0^{gr},400$ de sulfate renfermant $0^{gr},2257$ de strontiane ont été chauffés pendant dix minutes à l'appareil de Schlœsing.

Le résidu pesa............................	$0^{gr},247$
Après avoir continué le feu pendant vingt minutes.	0,226

C'était la quantité théorique, mais on reconnut bientôt que cette exactitude était due à un hasard.

On remit le creuset au feu pendant dix minutes; le résidu pesa alors........................	$0^{gr},219$
Chauffé encore pendant dix minutes, il pesa......	0,216

En une demi-heure le poids de $0^{gr},226$ avait perdu $0^{gr},01$. Cette perte provenait de la disparition d'une partie de la strontiane; le résidu était verdâtre, fritté; après s'être échauffé fortement par l'humectation, il s'est dissous entièrement dans l'acide chlorhydrique, la dissolution ne contenait pas d'acide sulfurique.

II. $0^{gr},421$ de sulfate ont été chauffés pendant dix minutes.

Le résidu pesa............................	$0^{gr},403$
Après une seconde chauffe de quinze minutes.....	0,220

quantité inférieure de près de $0^{gr},02$ à la quantité théorique $0^{gr},2376$ qu'auraient dû laisser les $0^{gr},421$ de sulfate. La strontiane avait un aspect cristallin d'un blanc légèrement verdâtre. Le platine du creuset était légèrement attaqué, la dissolution chlorhydrique présentait une teinte jaune indiquant la présence de ce métal; elle ne renfermait pas d'acide sulfurique, la décomposition du sulfate avait été complète, et la perte constatée ne pouvait être attribuée qu'à la volatilisation de la strontiane. On fit une expérience dont le résultat confirma cette supposition.

III. On calcina dans un creuset de platine du nitrate de strontiane pour obtenir une certaine quantité de base.

	gr	Perte.
La strontiane pesait............	0,350	gr
Chauffée pendant quinze minutes..	0,340	0,010
Après quinze minutes de chauffe..	0,338	0,002
Après quinze minutes de chauffe..	0,325	0,013
Après quinze minntes de chauffe..	0,318	0,007
Après quinze minutes...........	0,300	0,018
Après quinze minutes...........	0,294	0,006
		0,056

En une heure et demie, il y avait eu 0^{gr},056 de strontiane éliminée. J'ajouterai qu'en rendant momentanément la flamme réductrice comme on peut le faire avec l'appareil Schlœsing, cette flamme se colorait en pourpre.

Ainsi, à la température de la fusion du fer, le sulfate de strontiane est décomposé, les éléments de l'acide sulfurique sont dissociés, et si l'on n'obtient pas de cette décomposition toute la base correspondante au sulfate, c'est que l'élimination de l'acide s'accomplit à une température trop rapprochée de celle à laquelle la strontiane se volatilise, soit parce qu'elle est volatile de sa nature, soit parce qu'elle est réduite à l'état métallique par les gaz combustibles du foyer pénétrant le platine du creuset.

Sulfate de baryte.

Base..............................	65,665
Acide..............................	34,335

On a employé indistinctement du sulfate artificiel et du sulfate naturel.

On chauffa pendant une demi-heure, au chalumeau à gaz, 0^{gr},500 de sulfate; le résidu pesa 0^{gr},483. Si la totalité de l'acide eût été éliminée, on aurait trouvé dans le creuset 0^{gr},3283 de base. La décomposition n'avait donc été que partielle. L'eau mise sur le résidu devint alcaline, et l'acide chlorhydrique dissolvit de la baryte.

II. On soumit alors le sulfate au feu de l'appareil Schlœsing :

$0^{gr},193$ de sulfate artificiel devant renfermer.	$0^{gr},1267$ de baryte.
Après vingt-sept minutes de chauffe, le résidu pesa..................................	0,1130
Il aurait dû peser..................................	0,1267

La baryte rassemblée au fond du creuset avait été fondue, elle présentait un aspect cristallin, et comme il s'en trouvait $0^{gr},014$ de moins que le calcul en indiquait, on présuma que la perte provenait de ce que de la baryte avait disparu. Pour s'en convaincre, on remit le creuset au feu, que l'on maintint pendant un quart d'heure. Le résidu pesa alors $0^{gr},070$; il avait diminué de $0^{gr},043$. On apercevait sur la surface interne du creuset des points d'un aspect métallique d'une couleur rosacée, peut-être un alliage de baryum, et des petits groupes de cristaux de baryte. La baryte restante s'est dissoute entièrement dans l'acide chlorhydrique étendu. La dissolution, colorée en jaune, contenait du platine, le creuset ayant été assez profondément attaqué pour être mis hors de service.

III. Sulfate............	$0^{gr},300$	renfermant baryte.	$0^{gr},1970$
Après quinze minutes de feu résidu.....	0,248		
Chauffé encore pendant dix minutes..	0,141		

La baryte était fondue, cristalline, verdâtre; on en a obtenu $0^{gr},056$ de moins que n'en contenaient les $0^{gr},300$ de sulfate.

La décomposition du sel avait été entière, la baryte s'est dissoute dans l'acide chlorhydrique sans laisser de résidu.

IV. $0^{gr},237$ de sulfate renfermant $0^{gr},1556$ de base ont été exposés au feu dans un creuset ouvert.

Après une chauffe de vingt minutes, le résidu a pesé	$0^{gr},175$
Après une nouvelle chauffe de quinze minutes.....	0,002

Le creuset était vide, ses parois très-superficiellement attaquées.

V. Dans une autre expérience, on a chauffé au feu Schlœsing, dans un creuset portant un couvercle superposé, $0^{gr},252$ de sulfate renfermant $0^{gr},1655$ de base.

Après une chauffe de dix minutes, le résidu a pesé.	$0^{gr},215$
Après une nouvelle chauffe de vingt minutes......	0,006

Les $0^{gr},006$ étaient de la baryte sans trace de sulfate.

Ainsi, il est hors de doute qu'à la température de la fusion du fer, le sulfate de baryte perd la totalité de son acide, et, comme il arrive pour le sulfate de strontiane, si la décomposition ne fournit pas une quantité de base correspondante au sulfate, cela tient à ce qu'une partie de cette base est éliminée parce qu'elle est volatile, ou bien parce qu'elle est réduite à l'état métallique par des gaz combustibles du foyer traversant le platine du creuset, comme le pense M. Henri Sainte-Claire Deville. Je me borne, quant à présent, à constater le fait de la disparition de la baryte.

Sulfate de plomb.

Base..........................	73,6
Acide.........................	26,4

Ce sel avait été préparé en précipitant l'acétate de plomb par le sulfate d'ammoniaque. Le sulfate de plomb, desséché, avait été chauffé au rouge sombre. Chauffé au chalumeau à gaz, à la chaleur blanche, dans un creuset ouvert :

Sulfate................	$0^{gr},310$,	contenant oxyde.	$0^{gr},2282$
Après dix minutes de feu, résidu..............	0,253		
Après dix minutes.......	0,234		
Après dix minutes.......	0,225		

Le sulfate est entré en fusion en émettant de légères

vapeurs. Bientôt il s'est manifesté une ébullition indiquant la dissociation de l'acide. Par le refroidissement, l'oxyde s'est solidifié en une petite masse arrondie, incolore et cristalline. Le platine du creuset n'a pas été attaqué.

Le sulfate de plomb est donc décomposable à une température bien inférieure à celle de la fusion du fer.

Berthier avait reconnu que le sulfate de plomb est converti en oxyde pur lorsqu'on le chauffe au blanc après l'avoir mélangé avec une proportion de charbon capable de transformer l'acide sulfurique qu'il contient en acide sulfureux. On vient de voir que l'intervention du charbon n'est pas indispensable, puisque la chaleur seule suffit pour opérer cette conversion (1).

Sulfates alcalins. — Le sulfate de soude, le sulfate de potasse, exposés à la chaleur blanche, commencent à se volatiliser; à la température de la fusion du fer, ils entrent en ébullition, et la volatilisation s'accomplit rapidement sans qu'on puisse constater d'une manière certaine la dissociation de l'acide sulfurique.

Je me limiterai ici à rapporter quelques-unes des expériences assez nombreuses que j'ai faites sur la volatilisation des sulfates alcalins.

Sulfate de soude. — Du sulfate anhydre a été chauffé pendant quinze minutes dans un creuset de platine ayant un couvercle superposé :

	gr
I. Sulfate	0,724
Après quinze minutes de feu Schlœsing	0,207
Perte	0,517

(1) *Sulfate de thallium.* — Ce sulfate m'avait été donné par M. le commandant Caron. On a chauffé, au chalumeau à gaz, dans un creuset de platine ouvert :

Sulfate .... $0^{gr},321$

Après vingt minutes de chauffe, la totalité du sel était volatilisée.

Dans une autre expérience on a constaté, au moyen d'une lame de platine maintenue au-dessus du creuset dans lequel on chauffait à la chaleur blanche $0^{gr},657$ du sel, que la vapeur condensée était du sulfate de thallium.

Les $0^{gr},207$ de sulfate résidu avaient une réaction nettement alcaline.

Sulfate de potasse.

I. Sulfate	$0^{gr},348$
Après vingt minutes de feu Schlœsing	0,113
Perte	0,235

Le sulfate résidu avait une réaction alcaline.

II. Sulfate	$0^{gr},841$
Après dix minutes de chauffe	0,382
Perte	0,459

Le résidu avait une réaction alcaline.

Par la méthode volumétrique on a trouvé, dans les $0^{gr},382$ de sulfate résidu, $0^{gr},0025$ de potasse libre correspondant à $0^{gr},0046$ de sulfate dont l'acide aurait été décomposé.

III. Sulfate	$0^{gr},488$
Après trente minutes de feu en creuset ouvert.	0,000

Le creuset était vide et parfaitement net; il avait perdu $0^{gr},001$.

IV. Sulfate	$0^{gr},739$
En creuset ouvert, en trente-cinq minutes...	0,000

Le creuset de platine avait perdu $0^{gr},0015$ (1).

V. Le sulfate a été chauffé en creuset ouvert, au chalumeau à gaz, à la température à laquelle on attaque les silicates.

Sulfate	$0^{gr},582$
Après cinq minutes de chauffe	0,538

(1) Dans les expériences où le creuset n'ayant pas été attaqué, on a pu vérifier son poids après l'opération, on a toujours constaté une perte de milligrammes, attribuable à la volatilisation du platine, volatilisation été mise hors de doute par M. Henri Sainte-Claire Deville.

On plaça au-dessus du creuset une lame épaisse et concave de platine pour condenser la vapeur. Cette lame se couvrit d'un très-léger enduit blanc que l'on dissolvit dans quelques gouttes d'eau. La dissolution ne possédait pas de réaction alcaline; le chlorure de baryum la troubla. C'était bien du sulfate de potasse.

Les $0^{gr},538$ de sulfate restés dans le creuset n'ont pas manifesté de réaction alcaline. Ainsi, à la température du chalumeau à gaz, il n'y avait pas eu dissociation d'acide sulfurique, comme cela a lieu au feu Schlœsing, mais simplement volatilisation de sulfate.

Il ressort de ces expériences que les sulfates de chaux, de magnésie, de plomb sont décomposables à la chaleur blanche, et que, par conséquent, dans les recherches analytiques, leur calcination doit être effectuée à une température peu élevée; et quoique les éléments de l'acide des sulfates de strontiane et de baryte ne se dissocient rapidement qu'à la température de la fusion du fer, il faut user de la même précaution quand on les calcine, car il paraît certain que la décomposition de ces sulfates commence déjà à se manifester à un degré de chaleur inférieur à ce point de fusion. Quant à la volatilisation des sulfates alcalins, elle doit être prise en sérieuse considération lorsqu'il s'agit de doser les substances salines dans les végétaux, parce qu'il est à craindre qu'en opérant les incinérations à une température très-élevée, on n'éprouve une perte notable de sels alcalins, particulièrement des sels de potasse, qui paraissent être plus volatils que les sels à base de soude.

SUR LA RÉPARTITION DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR M. EUG. PELIGOT.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 4 novembre 1867.)

Les plantes empruntent au sol diverses matières minérales et y laissent d'autres substances qui, bien qu'aussi abondantes, échappent à la faculté d'assimilation des végétaux. La restitution à la terre, qui les a fournies, des matières qui concourent à la production des récoltes est aujourd'hui le but des efforts de tous les agriculteurs.

La science moderne nous a conduit à placer ces matières au nombre des principes nutritifs des végétaux. Guidé par l'analyse du résidu laissé par leur incinération, Th. de Saussure a établi le premier qu'il existe dans tout sol fertile un certain nombre de produits minéraux qui, de même que les éléments organiques, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, sont nécessaires à l'existence de tout le règne végétal. Ces produits ne se trouvent pas accidentellement et comme par hasard dans les différentes parties des plantes, ainsi qu'on l'admettait avant lui.

La justesse de ces vues a été confirmée par les travaux très nombreux, bien qu'encore fort incomplets, qui ont été faits dans cette voie depuis un demi-siècle; l'analyse des cendres fournies par les végétaux est devenue l'une des branches les plus importantes de la chimie agricole.

Au nombre de ces principes minéraux se trouvent les alcalis, la potasse et la soude. On admet que ces deux bases existent l'une et l'autre dans les plantes sous forme de sels à acides minéraux ou organiques; elles s'y trouvent inégalement réparties, la potasse étant presque toujours plus abondante que la soude. Comme ces deux corps agissent parallèlement dans un grand nombre de phénomènes chimiques

dans lesquels la potasse peut remplacer la soude et celle-ci la potasse, on a été conduit à ne pas les séparer dans le rôle qu'on leur attribue pour le développement des végétaux.

Cette opinion est elle fondée? Repose-t-elle sur des faits bien observés? Les deux alcalis peuvent-ils se remplacer mutuellement dans les phénomènes agricoles comme dans la plupart des phénomènes chimiques? Ont-ils la même efficacité, la même valeur dans le sol et dans les engrais? Je me suis proposé de répondre à ces questions, dont l'importance n'échappera à personne, en soumettant à une étude attentive la répartition de la potasse et de la soude dans un grand nombre de plantes et dans les différentes parties d'une même plante.

En ce qui concerne la potasse, cette recherche ne pouvait conduire à aucun résultat nouveau. Le nom d'*alcali végétal,* que les anciens chimistes avaient assigné à ce corps, donne une idée précise de son origine industrielle et se trouve justifié par sa présence dans les diverses parties de tous les végétaux. Abondante dans les racines, on retrouve la potasse en proportion relativement plus grande à l'autre extrémité de l'échelle végétale, dans les graines. Des éléments minéraux qui, avec elle, concourent le plus efficacement à la vie des plantes, l'acide phosphorique, la magnésie et la chaux, c'est celui qu'on trouve dans la proportion la moins variable dans leurs différentes parties.

Il en est tout autrement de la soude. On admet généralement la présence de cette base dans les racines, auxquelles on attribue la faculté d'emprunter au sol la plupart des éléments solubles qu'il renferme. Plusieurs plantes, qui se plaisent particulièrement dans les terrains salés, fournissaient autrefois à l'industrie toute la soude qu'elle consommait. Mais en ce qui concerne l'ensemble de la production végétale, les analyses de cendres exécutées depuis une tren-

taine d'années, si nombreuses qu'elles soient, laissent indécises les questions que je viens d'énoncer.

En effet, si l'on consulte les analyses de cendres végétales faites, pour la plupart, par les chimistes allemands qui ont cherché a établir les relations qui peuvent exister entre le sol, les engrais et la nature des principes minéraux absorbés par les plantes, il semble que toutes les parties des végétaux fournissent des cendres plus ou moins riches en soude. Ainsi, sans parler des racines, diverses espèces de bois, notamment le hêtre, le pin sylvestre, le mélèze; les tiges des pois, du colza, du lin, du froment; la canne à sucre; les feuilles du tabac, du trèfle, du noyer, du houblon; les graines du froment, du colza, des pois, du chènevis, du lin, de la garance; les pommes de terre, etc., contiendraient, d'après les recherches de divers auteurs dont il n'est pas utile de rappeler les noms, des proportions notables de soude. Mais plusieurs de ces résultats sont en contradiction avec ceux qui ont été obtenus par d'autres chimistes. Aussi, M. Rammelsberg, dans un travail sur la distribution des substances inorganiques dans les différentes parties des plantes, n'a pas trouvé de soude dans les graines des pois et du colza, bien qu'il admette l'existence de ce corps dans les tiges de ces plantes. M. Wolf a constaté aussi que le fruit du marronnier d'Inde fournit des cendres qui ne contiennent d'autre alcali que la potasse. Enfin plusieurs chimistes, et parmi les plus autorisés, Berthier et M. Boussingault, se sont abstenus le plus souvent d'effectuer la séparation de la potasse d'avec la soude, désignant sous le nom de *potasse et soude* ou de *carbonates alcalins* le résidu qu'ils dosaient par différence, après la séparation des autres substances que les cendres renfermaient.

Ces appréciations sont, par conséquent, basées, pour la plupart, sur des données insuffisantes et incertaines; elles sont presque toujours le résultat de dosages indirects dans lesquels la soude est déterminée par différence. En lais-

sant de côté, d'une part, les plantes telles que la salicorne et les diverses variétés de *salsola* qui, depuis un temps immémorial, fournissent à l'industrie la soude dite *naturelle*, et, d'autre part, la betterave, dont le salin renferme, comme on sait, une très-notable proportion de sels de soude, et qui appartient d'ailleurs à la même famille botanique, aucune expérience directe n'a été faite, à ma connaissance, dans le but d'établir la présence de cet alcali dans les cendres des végétaux. La plupart des chimistes qui se sont occupés de ces questions n'ont pas mis en doute que ce corps dût nécessairement s'y trouver en même temps que la potasse; on ne s'est pas assez arrêté à l'idée que la soude pouvait ne pas se rencontrer dans les plantes, bien qu'elle existe dans le sol et dans les engrais.

On sait que pour doser la potasse et la soude des cendres, on fait usage d'un procédé d'analyse par différence, qui consiste à peser ces deux corps sous forme de sulfates et à séparer à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique qu'ils contiennent. Ces deux éléments permettent de calculer, au moyen d'une formule bien connue, le poids de chacun des alcalis.

Or, si ce mode de dosage donne des résultats exacts quand les sulfates sont bien purs et bien neutres, il n'en est pas de même lorsque ces sels renferment une petite quantité de magnésie ou de chaux. On sait que la séparation complète de la magnésie d'avec la potasse et la soude est une opération fort difficile : l'emploi de l'acétate ou de l'azotate de baryte pour précipiter l'acide des sulfates alcalins est aussi une cause d'erreur bien connue. Comme l'équivalent chimique de la magnésie est relativement très-faible, et comme toute quantité d'acide sulfurique supérieure à celle que doit renfermer le sulfate neutre de potasse se traduit, pour le calcul, en une proportion souvent imaginaire de sulfate de soude, ces causes d'erreur amènent dans l'interprétation des résultats une grande perturbation et con-

duisent à admettre la présence de la soude dans un résidu consistant uniquement en sulfate de potasse, lorsqu'il renferme en très-petite quantité soit de l'acide sulfurique, soit du sulfate de magnésie.

En raison de ces difficultés, je me crois autorisé à énoncer cette proposition, que dans les cendres des végétaux on a très-souvent déterminé la proportion d'un corps qui n'y existe pas. Aussi, quoique la quantité de soude contenue dans les cendres se trouve spécifiée dans un grand nombre d'analyses, on ne peut en conclure, dans mon opinion, que ce corps s'y rencontre réellement, les auteurs ayant négligé de s'assurer préalablement de sa présence au moyen d'expériences directes, qui sont à la vérité d'une exécution longue et difficile. On sait que la soude a toujours été l'une des substances les plus difficiles à reconnaître, attendu qu'elle ne possède presque aucun de ces caractères tranchés qui servent à constater la présence des autres éléments minéraux.

Le désir d'arriver à des résultats moins incertains m'a fait entreprendre ce travail, dont le but est simplement de constater la présence ou l'absence de la soude dans les cendres des végétaux.

Cette recherche ne peut se faire utilement qu'autant que les plantes sont incinérées à une température peu élevée, afin d'éviter la volatilisation, même partielle, des alcalis qu'elles peuvent contenir. Il est en outre nécessaire de brûler une assez forte quantité de la plante à examiner, la recherche de la soude étant d'autant plus difficile qu'on dispose d'une moindre quantité de matière. Pour les bois, on en brûle plusieurs gros morceaux dans un poêle en fonte; l'incinération du blé et des autres graines est longue et très difficile, surtout quand on opère, comme je l'ai fait, sur 400 à 500 grammes; plusieurs fois j'ai dû hâter par l'emploi de l'acide sulfurique ou du nitre la destruction très lente de la matière charbonneuse. Les feuilles et les

tiges des plantes sont facilement brûlées dans un petit fourneau en terre dont on supprime la grille et dont le cendrier reçoit un jet de gaz enflammé. Le résidu charbonneux qu'on obtient ainsi est ensuite plus complétement incinéré dans une capsule de platine qu'on chauffe à l'entrée d'un moufle.

Traitées par l'eau, les cendres laissent un résidu qu'on sépare par la filtration d'avec la partie soluble qui renferme les sels alcalins.

La recherche de la soude a été faite par diverses méthodes : celle à laquelle j'ai donné la préférence consiste à ajouter à la lessive alcaline un excès d'eau de baryte qui précipite les acides qu'elle contient sous forme de carbonates, de sulfates et de phosphates alcalins. Après avoir séparé par filtration le précipité barytique, on fait passer dans la dissolution un courant d'acide carbonique qui sépare la baryte en excès, sauf une petite quantité qui reste dissoute à la faveur de l'excès d'acide carbonique; celle-ci se précipite à son tour quand la liqueur est soumise à une évaporation partielle.

Après une nouvelle filtration, on sursature la liqueur par l'acide azotique, et on la concentre de manière à obtenir sous forme d'azotate cristallisé la plus grande partie de la potasse contenue dans les cendres. L'azotate de soude, qui est, comme on sait, beaucoup plus soluble, se trouve dans l'eau mère qui accompagne les cristaux de nitre. C'est donc dans celle-ci que la soude doit être recherchée.

Dans ce but, cette liqueur est traitée par l'acide sulfurique. Le résidu provenant de son évaporation est fortement calciné, de manière à avoir les sulfates à l'état neutre. On reprend par l'eau et on sépare à l'état cristallisé la majeure partie du sulfate de potasse; l'eau mère qui reste après la séparation de ces cristaux est abandonnée à l'évaporation spontanée; si les cendres sont exemptes de soude, elle fournit des prismes transparents de sulfate de potasse;

dans le cas contraire, le sulfate de soude, qui cristallise en dernier, apparaît sous forme de cristaux qui s'effleurissent peu à peu, et qui, par leur aspect mat et farineux, se distinguent facilement d'avec les cristaux limpides de sulfate de potasse.

Quelquefois aussi la soude a été cherchée dans le résidu insoluble dans l'eau; elle pouvait, en effet, s'y rencontrer sous forme de silicate. Pour l'en séparer, on a fait usage d'acide sulfurique concentré qu'on a ensuite précipité par l'eau de baryte. Le résultat a toujours été négatif.

Ce procédé de recherche peut donner lieu à une sérieuse objection. On peut se demander s'il n'existe pas un ou plusieurs sulfates doubles de potasse et de soude, se produisant dans ces conditions et donnant, comme le sulfate de potasse, des cristaux non efflorescents. On sait que des sels doubles de cette nature ont été signalés par plusieurs chimistes, notamment par M. Penny, par M. Hauer et par M. Grandeau. La forme cristalline de ces composés, pour lesquels on n'est pas bien certain que la substitution d'une base à l'autre se fasse toujours suivant des proportions définies, a été soigneusement déterminée par M. Des Cloizeaux. Cette forme est hexagonale, tandis que le sulfate de potasse pur présente toujours la forme rhombique à deux axes optiques.

J'ai fait, pour répondre à cette objection, un grand nombre d'essais synthétiques en mélangeant le sulfate de potasse avec du sulfate de soude dans des proportions variées. Toutes ces dissolutions, soumises à des cristallisations successives, ont fourni des cristaux efflorescents par l'évaporation spontanée des eaux mères. J'ai constaté qu'un mélange de sulfate de potasse et de sulfate de soude ne renfermant que 2 pour 100 de ce dernier sel donne encore dans ses dernières portions le caractère de l'efflorescence d'une façon sensible. J'ajouterai que les sulfates doubles de potasse et de soude ne se produisent que dans

des conditions exceptionnelles tellement rares, que M. Des Cloizeaux a eu beaucoup de peine à s'en procurer quelques échantillons. C'est surtout lors de la cristallisation des sulfates en présence d'une liqueur alcaline contenant du carbonate de potasse et du carbonate de soude que ces sels ont été quelquefois obtenus. Ces conditions se trouvent réalisées dans les usines où l'on raffine les potasses provenant des salins de betteraves.

Je ne prétends pas, d'ailleurs, être arrivé par cette méthode à des résultats d'une précision absolue. Il n'est pas impossible qu'une petite quantité de soude qui représenterait quelques millièmes du poids des cendres échappe à ce mode d'investigation. Néanmoins, l'accord des résultats que j'ai obtenus avec ceux qui résultent de l'emploi de deux autres méthodes que j'ai employées également m'inspire quelque confiance sur sa valeur relative.

L'une de ces méthodes consiste à saturer par l'acide chlorhydrique la liqueur qui a été soumise au traitement barytique, à précipiter la potasse sous forme de chlorure double de platine et de potassium, et à laver le précipité au moyen de l'alcool additionné d'éther. La dissolution, évaporée et légèrement calcinée, ne laisse aucun résidu autre que le platine, quand les cendres ne contiennent pas de soude. Dans le cas où cette dissolution fournirait un résidu, il y aurait encore lieu d'examiner s'il ne renferme pas de la potasse, de la magnésie ou de la chaux, à l'exclusion de la soude.

L'autre procédé, qui donne des résultats satisfaisants, mais dont l'exécution est longue, est une application de la méthode des dissolvants qu'on doit à M. Chevreul. Après avoir séparé par cristallisation la plus grande partie de l'azotate de potasse provenant du traitement des cendres par l'eau de baryte, l'acide carbonique, etc., on fait cristalliser la totalité de l'eau mère qui accompagne ce sel, et l'on traite ce résidu par une quantité d'eau froide insuffi-

sante pour dissoudre toute la matière saline. Cette dissolution saturée est pesée, puis abandonnée à l'évaporation spontanée; elle fournit un poids de nitre qu'on compare à celui que donne, dans les mêmes conditions de température, une dissolution saturée de nitre pur. Si le poids est le même, on peut admettre que la première dissolution ne contenait que du nitre et que les cendres sont exemptes de soude.

En employant ces divers procédés, je crois avoir constaté que la cendre fournie par l'incinération de la plupart des végétaux ne renferme pas de soude.

Les produits que j'ai examinés ont été pris d'abord un peu au hasard; j'ai étudié des végétaux usuels que j'avais sous la main. Plus tard, j'ai eu recours à l'obligeance de notre confrère M. Decaisne, qui m'a guidé dans le choix des plantes dans lesquelles la soude semblait devoir plus particulièrement se rencontrer, et qui a mis à ma disposition un certain nombre d'échantillons provenant des cultures du Muséum.

Je n'ai pas trouvé de soude dans les cendres provenant des produits végétaux qui suivent :

Le blé (grain et paille, examinés séparément) ; l'avoine (*idem*) ; la pomme de terre (tubercules et tiges) ; les bois de chêne et de charme ; les feuilles de tabac, de mûrier, de pivoine, de ricin; les haricots ; le souci des vignes ; la pariétaire; la *Gypsophila pubescens;* le panais (feuilles et racines).

L'examen des cendres de cette dernière plante montre que l'idée qu'on se fait du pouvoir absorbant des racines pour tous les produits solubles contenus dans le sol est erronée. On ne peut objecter que le terrain dans lequel elle a été cultivée ne renferme pas de soude, car on a récolté à côté de ces panais quelques-unes des plantes riches en soude que j'ai maintenant à mentionner.

Ces plantes appartiennent presque toutes à la même

famille, celle des *Atriplicées* ou des *Chénopodées*. C'est un fait remarquable, et qui témoigne en faveur des caractères qui ont guidé les botanistes dans la classification de ces plantes. En effet, les cendres de l'arroche, de l'*Atriplex hastata*, du *Chenopodium murale*, de la tétragone, renferment une notable quantité de soude. Ces cendres sont très-fusibles, ce corps s'y rencontrant surtout sous forme de sel marin.

Néanmoins, cette concordance entre la classification botanique et la présence de cet alcali n'a rien d'absolu; car j'ai vainement cherché la soude dans le *Chenopodium Quinoa* et dans les épinards, qui appartiennent à la même famille.

La betterave fait partie du même groupe botanique : c'est une plante littorale, de la famille des *Atriplicées*. On sait que les salins bruts de betteraves sont riches en sels de soude. Les feuilles de cette plante en contiennent aussi une grande quantité.

La mercuriale et la zostère, qui appartiennent à d'autres familles, renferment également de la soude. Il en est de même des diverses espèces de fucus qui fournissent la soude de varech. On sait que ce produit, malgré son nom, est surtout formé de sels de potasse. Rien ne prouve mieux assurément la préférence que les plantes accordent à la potasse, que l'existence d'une quantité prédominante de cette base dans des plantes qui vivent dans l'eau de mer, dans un milieu très-riche en soude, très-pauvre en sels de potasse. Si on pouvait arriver à séparer de ces plantes l'eau salée qui les baigne et qu'elles ont absorbée pour ainsi dire mécaniquement, on arriverait peut-être à établir que la soude ne se trouve pas au nombre des principes minéraux localisés par les organes de ces plantes.

Quoi qu'il en soit, je conclus de l'ensemble de ces expériences que la soude est beaucoup moins répandue dans le règne végétal qu'on ne le suppose généralement. Son rôle

y est fort limité; il n'est nullement comparable à celui de la potasse. Il me paraît impossible d'admettre désormais que l'une de ces bases peut remplacer l'autre. Il semble, au contraire, que si on excepte un petit nombre de plantes qui se plaisent au bord de la mer et dans les terrains salés, les végétaux ont pour la soude une indifférence, je dirai même une antipathie dont il faut grandement tenir compte dans le choix du sol, des engrais, des amendements et des eaux qui doivent concourir à leur développement.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer que cette opinion ne concerne que le sel marin et le sulfate de soude : je ne mets pas en doute l'efficacité de l'azotate et du phosphate de soude; mais ces corps n'agissent qu'en raison de l'action fertilisante de l'acide qu'ils renferment.

Quelle est la cause de cette répulsion? Pourquoi la soude est-elle délaissée par les végétaux qui absorbent les sels de potasse et de magnésie qui l'accompagnent dans le sol? Est-ce parce que les sels de soude y seraient moins abondants? Cette explication n'est pas acceptable, car tous les engrais d'origine animale et la plupart des engrais artificiels contiennent une notable quantité de sel marin. C'est presque toujours sous cette forme que la soude se rencontre dans le sol ou dans les engrais. Est-ce à la stabilité du chlorure de sodium, à son inertie pour former des composés nouveaux, qu'il faut attribuer le rôle négatif qu'il joue dans les phénomènes de la végétation? Cela est plus vraisemblable; car je suis disposé à admettre que c'est presque toujours sous forme de sel marin que la soude pénètre dans les plantes.

Plusieurs importantes questions agricoles, depuis longtemps débattues, recevront peut-être de cette étude quelques-uns des éléments qui manquent à leur élaboration. Je demande à l'Académie la permission de les énumérer brièvement.

Je parlerai d'abord de l'emploi du sel comme engrais.

La question de savoir si le sel est nécessaire à l'agriculture, en dehors de son emploi comme condiment pour l'entretien du bétail, est une de celles qui ont donné naissance aux expériences les plus anciennes, les plus nombreuses, et, on peut ajouter, les plus contradictoires. A une époque peu éloignée de nous, il semblait que la suppression ou la diminution de l'impôt qui frappe cette matière première devait être pour notre agriculture une nouvelle et inépuisable source de prospérité. A l'appui de cette thèse, qui s'étayait sur des considérations auxquelles la politique était moins étrangère que la science, on citait l'exemple des agriculteurs anglais, qui, ayant à leur disposition le sel à bon marché, s'en servaient avec avantage, disait-on, pour l'amélioration de leurs terres. Un Rapport lumineux de M. Milne Edwards, publié en 1850, a fait justice de ces exagérations.

Depuis cette époque on a consulté l'expérience. Celle-ci a quelquefois répondu conformément aux désirs ou aux intérêts des expérimentateurs. Plus souvent les résultats ont été négatifs. Il a été même constaté qu'au delà d'une quantité très-limitée, l'addition du sel, soit à la terre, soit aux engrais, exerce un effet plutôt nuisible qu'utile. Des faits observés par M. Becquerel ont mis en évidence son action désastreuse sur la germination des plantes.

D'autres essais, à la vérité, ont donné des résultats qui paraissent être favorables à l'emploi du sel comme engrais. Mais on peut se demander si ces bons résultats ne sont pas dus plutôt aux matières qui accompagnent ce corps qu'au sel lui-même, c'est-à-dire qu'au chlorure de sodium. Ainsi, tout le monde sait que le sel brut renferme toujours des sels de magnésie. Or, si l'efficacité des sels de soude me paraît douteuse, il n'en est pas de même de la valeur agricole des composés magnésiens. Contrairement aux opinions qui ont été longtemps en faveur sur le rôle de la magnésie dans les phénomènes de la végétation, je considère cette

base comme nécessaire au développement des corps organisés au même titre que l'acide phosphorique et la potasse. Elle s'accumule, en effet, en grande quantité dans les œufs des animaux, dans les graines des plantes, à l'exclusion même de la chaux qui ne s'y rencontre qu'en faible proportion, et qui, pour les plantes, paraît surtout utile au développement des feuilles. Je suis même disposé à attribuer à la magnésie une bonne partie des avantages que l'emploi de la chaux ou de la marne procure à certaines terres dans lesquelles, bien que l'élément calcaire y existe déjà en abondance, les composés magnésiens qui font défaut peuvent être apportés par l'adjonction de ces amendements; ceux-ci renferment toujours, en effet, une petite quantité de carbonate de magnésie.

Ces considérations s'appliquent, à plus forte raison, aux résidus provenant des salines du Midi, dont l'effet utile serait dû exclusivement aux sels de potasse et de magnésie qu'ils renferment, et aussi aux nouveaux engrais salins des mines de Strassfurt, dont les agriculteurs allemands consomment actuellement des quantités considérables.

Il en est de même pour l'engrais humain. Je ne suis pas de ceux qui n'attribuent qu'à un préjugé, qu'à une ignorance traditionnelle la préférence que les agriculteurs de tous les temps et de tous les pays accordent aux déjections des animaux herbivores, au fumier de ferme. Bien que l'engrais humain soit le plus ancien, le plus simple, le moins coûteux de tous les engrais, on en est encore à discuter son efficacité. Comme il contient une forte dose de sel marin, si les faits que je viens d'exposer sont exacts, on peut se demander si son usage prolongé ne doit pas avoir pour résultat de ruiner la terre au bout d'un certain nombre de récoltes qui, en absorbant les matières fertilisantes, y laissent le sel marin. Or celui-ci serait ainsi accumulé dans le sol en proportion suffisante pour exercer sur la végétation un effet nuisible.

On sait combien l'emploi de l'engrais flamand est considérable dans nos départements du Nord et en Belgique. Il semble donc que si l'opinion que je viens d'énoncer est fondée, l'agriculture de ces contrées, jusqu'ici si prospère, aurait à subir, à une époque plus ou moins éloignée, un mouvement rétrograde. Les symptômes de ce mouvement se feraient déjà sentir, au dire d'un certain nombre d'agriculteurs du Nord, en ce qui concerne la qualité des betteraves, qui contiendraient aujourd'hui moins de sucre qu'elles n'en renfermaient autrefois et qu'elles n'en contiennent quand elles viennent d'autres localités qui ne font pas usage du même engrais. J'ajoute que, dans les départements du Nord et du Pas-de-Calais, bon nombre de fabricants de sucre imposent au cultivateur l'obligation de ne pas fumer avec cet engrais les terres qui fournissent les betteraves qu'ils leur achètent.

Je dois, d'ailleurs, placer ici une remarque bien curieuse: c'est la coïncidence qui existe dans le nord de la France, en Belgique et en Allemagne, entre la culture de la betterave et l'emploi d'engrais chargés de sel marin, comme sont l'engrais humain et les résidus des mines de Stassfurt. La betterave est précisément une plante d'une nature exceptionnelle, originaire des bords de la mer, c'est-à-dire de terrains chargés de sel marin. Aussi, elle se prête mieux au régime de ces engrais qu'aucune autre plante cultivée; elle présente même cet avantage considérable de débarrasser le sol d'un trop grand excès de chlorure de sodium, de le nettoyer, pour ainsi dire, de manière à le rendre propre à d'autres cultures qu'on demande, d'ailleurs, dans le Nord, à d'autres engrais, notamment aux tourteaux et au fumier. La proportion de soude qui existe dans les salins bruts extraits des mélasses de betteraves varie notablement, en raison même de la nature du sol et des engrais dont on fait usage; ainsi, d'après les analyses de M. Corenwinder, les salins qui viennent du département du Nord con-

tiennent en moyenne 40 pour 100 environ de sel marin et de carbonate de soude; ceux de l'Aisne et d'Allemagne 30 pour 100; tandis que ceux qui proviennent des betteraves du département du Puy-de-Dôme, dont le terrain est riche en potasse et pauvre en soude, ne contiennent que 15 pour 100 de ces mêmes sels et sont, par conséquent, bien préférables pour l'extraction de la potasse qu'ils renferment en proportion beaucoup plus grande.

J'ajoute qu'il est généralement admis que, dans les mêmes conditions de culture, les betteraves dont les cendres contiennent le plus de soude sont celles qui contiennent le moins de sucre. Ce sont aussi celles qui en fournissent le moins au fabricant; car les observations que j'ai faites il y a longtemps sur les combinaisons du sucre avec les chlorures alcalins ont établi combien ces composés sont nuisibles à l'extraction du sucre.

En résumé, si les engrais contenant une forte proportion de sel marin, employés avec discrétion et discernement, sont avantageux pour la culture de la betterave; si même ils peuvent être utiles dans quelques cas pour entretenir dans le sol un degré convenable d'humidité ou pour faciliter la dissolution et l'absorption de quelques principes fertilisants, il ne me semble pas prudent d'en trop généraliser l'emploi. Ce n'est peut-être pas sans raison que les déjections humaines qu'on transforme en poudrette sont soumises à des manipulations incommodes, coûteuses, qui nous semblent barbares en raison des pertes de matière fertilisante qu'elles entraînent. Ces opérations ont, en définitive, pour résultat d'en séparer la plus grande partie des composés solubles et, avec eux, le sel marin.

Sous ce rapport, on peut également se demander si les eaux impures et salées qui sortent des égouts des villes ont bien toute la valeur agricole qu'on s'accorde aujourd'hui à attribuer. Sans doute, si les terrains qu'elles doivent sont très-étendus, si leur perméabilité et celle de

leur sous-sol est suffisante, si les cultures sont variées, ces engrais liquides doivent fournir d'abondantes récoltes; mais si ces conditions ne sont pas remplies, il faut compter avec le sel et redouter pour l'avenir l'influence de son accumulation, malgré les apparences d'inépuisable fertilité qui résulteraient d'abord de l'emploi de ces engrais.

ÉTUDES CHIMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES SUR LES VERS A SOIE;

PAR M. EUG. PELIGOT.

Dans un travail que je poursuis depuis longtemps, et dont j'ai publié la première partie en 1853, et un autre fragment en 1858, je me suis proposé d'étudier avec la balance les différents phénomènes qui président à la vie et aux métamorphoses des vers à soie.

Une certaine quantité d'œufs de vers à soie étant donnée, déterminer leur composition, ainsi que celle des larves qu'un poids égal des mêmes œufs fournit à l'éclosion; nourrir ces larves, dans les conditions des éducations ordinaires, avec des feuilles de mûrier pesées; déterminer la composition des feuilles données, des feuilles laissées, des vers et de leurs excréments; faire la même recherche en ce qui concerne la chrysalide et le papillon; en un mot, établir la statique chimique du ver à soie depuis sa sortie de l'œuf jusqu'à sa mort: tel est le problème que je me suis proposé de résoudre.

Je dois avouer qu'en abordant ces questions, je m'étais laissé séduire trop facilement par leur apparente simplicité. Il m'avait semblé que, si nos moyens actuels d'investigation peuvent utilement servir à aborder le problème de la vie animale, c'est en les appliquant à l'étude des conditions du développement d'un être pris sur les derniers degrés de

l'échelle zoologique, n'acceptant qu'une seule substance alimentaire, la feuille du mûrier, et dont toutes les fonctions s'accomplissent, pour ainsi dire, à la même place. Mais, en réalité, si la détermination des substances élémentaires, le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, ainsi que celle des substances minérales, mises en jeu dans une éducation de vers à soie, ne présente pas de difficultés bien sérieuses, il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit de rechercher les principes immédiats qui préexistent dans la feuille du mûrier et qui sont transportés ou modifiés, soit dans l'insecte sous ses différentes formes, soit dans les déjections qui accompagnent ses métamorphoses. Les moyens que nous possédons actuellement pour opérer la séparation de chacune des substances qui constituent une feuille d'arbre ou le corps d'un insecte sont encore beaucoup trop imparfaits pour qu'une pareille étude puisse être conduite à bonne fin. L'emploi des dissolvants, qui est à peu près la seule méthode qu'on puisse tenter aujourd'hui, n'a généralement d'autre résultat que de réunir en un certain nombre de groupes des corps doués de propriétés plus ou moins analogues. Isoler chacun de ces corps de manière à en déterminer le dosage exact, surtout en présence de la quantité de matière toujours fort limitée dont dispose l'opérateur, est un problème dont la solution reste encore à trouver.

Une difficulté d'un autre ordre résulte des accidents qui [illegible] le développement de tous les êtres vivants, [illegible] auxquels, plus que tous les autres, les vers à soie ont, depuis une dizaine d'années, payé un large tribut. Si, en admettant qu'il ne s'agit que de déterminer le poids des substances élémentaires qui concourent à une éducation [illegible], cette recherche n'est possible qu'autant que cette éducation, continuée pendant plusieurs semaines en évitant toute erreur de pesée, s'est accomplie sans qu'aucun ver ait été distrait par la maladie ou par une autre cause.

La saison qui permet ce genre d'étude est tellement circonscrite, que si l'une de ces causes de perturbation se présente, c'est à l'année suivante qu'il faut remettre la suite ou la vérification d'une expérience commencée. Aussi, bien que je n'aie pas cessé de poursuivre ce travail que j'ai commencé en 1845, je suis loin de considérer ma tâche comme accomplie, et je suis encore fort éloigné du but que je me proposais d'atteindre.

Néanmoins, dans la première partie de ces études, que j'ai publiée en 1853 dans les *Mémoires de la Société Impériale et Centrale d'Agriculture,* je me suis efforcé d'établir quel est le partage des substances minérales contenues dans la feuille de mûrier entre les différents produits d'une éducation de vers à soie.

Dans ce but, on a soumis à l'incinération un poids de feuilles égal à celui qui a été distribué aux vers : le poids et l'analyse de ces cendres, comparés au poids et à l'analyse des cendres laissées tant par les vers que par leur litière et par leurs déjections, m'ont conduit à cette conclusion qu'au point de vue de la distribution des matières minérales empruntées au sol par la feuille du mûrier, l'insecte accomplit un travail incessant d'élimination qui a pour résultat d'écarter peu à peu, sous forme de déjections de nature variée, les substances qui ne servent pas à son développement ou celles qui s'y trouvent en quantité excédante, en s'appropriant et en conservant les matières que semble réclamer la reproduction de son espèce et qu'on retrouve dans l'œuf, but final de son existence. Ainsi, en ce qui concerne les produits minéraux, les substances éliminées et qui existent, par conséquent, en plus grande quantité dans les déjections que dans les feuilles distribuées, sont la silice, le sulfate et le carbonate de chaux; celles que les larves s'approprient, qu'on retrouve dans leurs tissus, dans la chrysalide, dans le papillon, ainsi que dans les œufs, sont l'acide phosphorique, la potasse et

la magnésie. Ce sont ces mêmes éléments, qu'on peut appeler organisateurs par excellence, qu'on rencontre dans toutes les semences, dans les œufs comme dans les graines. J'ai montré que, sous le rapport des produits inorganiques, les cendres d'un œuf de ver à soie présentent la plus grande analogie avec les cendres d'un grain de blé; les mêmes éléments s'y rencontrent, non pas exactement dans les mêmes rapports, quoique la différence ne soit pas considérable, mais en offrant tout au moins entre eux les mêmes relations numériques. Ainsi, après l'acide phosphorique, qui prédomine toujours, arrive la potasse, puis la magnésie, que toutes les semences renferment en grande quantité.

Ces résultats, en ce qui concerne le transport de l'acide phosphorique, de la potasse et de la magnésie dans la graine, ont été, depuis la publication de mon travail, confirmés par plusieurs observateurs.

Je me suis proposé, dans le travail que je présente aujourd'hui à l'Académie, de faire pour la répartition des matières organiques ce que j'ai fait antérieurement pour celle des substances minérales.

Ce problème peut être abordé de deux manières.

La composition de la feuille de mûrier étant préalablement déterminée sous le rapport des différents principes immédiats qu'elle renferme, on peut chercher à suivre, dans les larves et dans leurs déjections, dans les chrysalides et dans les papillons, le transport de ces matières ou les modifications qu'elles éprouvent sous l'influence des fonctions vitales de l'insecte.

A défaut de cette solution rigoureuse et définitive à laquelle je ne prétends pas arriver quant à présent, la question peut en recevoir une, pour ainsi dire, préliminaire. Celle-ci offre un intérêt d'autant plus grand qu'elle peut être généralisée et étendue à une partie considérable du règne animal.

Les éducations ont été conduites comme celles qui avaient pour objet d'établir la répartition des substances minérales.

Deux lots de vers à soie, de même origine et de même âge, sont pesés exactement. L'un des lots est soumis à la dessiccation et est analysé de manière à donner la composition élémentaire des vers mis en expérience, c'est-à-dire le poids du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et des matières minérales qu'il renferme, poids qu'il faudra retrancher de celui des vers nourris.

L'autre lot reçoit, pendant la durée de son existence, des feuilles de mûrier pesées. On conserve, lors de chaque pesée, un poids de feuilles égal à celui qu'on distribue aux vers. En équilibrant les deux plateaux de la balance avec les mêmes feuilles, sans s'inquiéter de leur poids absolu, on fait ces pesées d'une façon rapide et comparative.

Les feuilles conservées sont abandonnées à la dessiccation spontanée, dans les mêmes conditions de température et de surfaces exposées à l'air que les feuilles distribuées aux vers. Il en est de même de la litière dont on sépare soigneusement les déjections.

L'expérience terminée, on pèse chacun des produits qu'on a préalablement desséchés dans les mêmes conditions, soit dans le vide sec à la température ordinaire, soit à l'étuve à 110 degrés.

La composition de ces divers produits est déterminée par les procédés ordinaires de l'analyse organique.

Comme la composition de la feuille de mûrier, qui est le point de départ de cette recherche, varie notablement avec l'espèce à laquelle l'arbre appartient, avec la nature du terrain, et surtout avec l'âge des feuilles, il importe de se placer dans des conditions aussi comparatives que possible; ce à quoi on arrive en opérant sur l'ensemble des feuilles conservées.

Mes expériences ont été faites avec des feuilles de mûriers

sauvages, provenant d'un terrain calcaire, à Sèvres. Ces feuilles sont plus riches en matières azotées que les feuilles de mûrier greffé dont on fait généralement usage dans le Midi. J'ai eu plusieurs fois l'occasion de constater que les éducations faites simultanément avec les mêmes graines réussissaient mieux chez moi que dans plusieurs localités du midi ou du centre de la France. C'est ainsi que j'ai pu conserver la belle race de vers à soie de M. André Jean, deux ans après la disparition complète des magnaneries du Languedoc et de la Touraine. Je ne saurais dire si ces résultats doivent être attribués au peu d'importance de mes éducations ou bien à la nature un peu différente des feuilles employées. Je reviendrai d'ailleurs sur ce point dans une autre partie de mon travail, dans laquelle j'aborderai diverses questions pratiques qui ne peuvent trouver place dans ce Mémoire.

Je donnerai d'abord les résultats d'une éducation faite en 1851, éducation dont j'ai donné les éléments dans la première partie de ces études.

Expérience n° 1.

Le poids des feuilles données aux vers, déterminé à l'état sec, comme celui des autres produits, a été de.............................. 265gr00

Vers.............	20gr,16	}	
Litières...........	136,00	}	254gr,16
Déjections........	98,00	}	
Différence en moins.................			10gr,84

Cette perte, qu'on retrouve dans toutes ces expériences, est due essentiellement à l'acide carbonique produit par la respiration des vers.

Dans le tableau qui suit, on a attribué aux feuilles laissées (la litière) la même composition qu'aux feuilles distribuées.

Tableau n° 1. — *Composition en centièmes.*

	FEUILLES et litière.	VERS.	DÉJECTIONS.
Carbone	43,73	48,10	42,00
Hydrogène	5,91	7,00	5,75
Azote	3,32	9,60	2,31
Oxygène	35,44	26,30	36,14
Matières minérales	11,60	9,00	13,80
	100,00	100,00	100,00

En calculant le poids de chacun de ces éléments contenus dans les feuilles et dans les produits de l'éducation qui en dérivent, on obtient les nombres suivants :

Tableau n° 2.

	FEUILLES.	VERS.	DÉJECTIONS.	LITIÈRE.
	gr	gr	gr	gr
Carbone	115,88	9,69	41,16	59,47
Hydrogène	15,66	1,41	5,62	8,03
Azote	8,79	1,93	2,26	4,51
Oxygène	93,81	5,30	35,41	48,19
Matières minérales	36,70	1,81	13,52	15,77
	264,84	20,14	97,97	135,97

Le tableau n° 1 permet d'établir que le résultat de l'éducation est de transporter dans l'insecte une partie de la matière azotée contenue dans les feuilles, celle-ci étant en même temps plus riche en carbone et en hydrogène que l'ensemble des matières organiques que ces feuilles contiennent. Comme conséquence, les déjections sont relativement pauvres en azote, riches en substances minérales. Comme elles proviennent d'une sorte de combustion, elles

contiennent plus d'oxygène que les vers et même que les feuilles.

Il faut d'ailleurs remarquer que l'éducation ayant été terminée, de même que celles qui suivent, avant que les vers aient accompli les dernières phases de leur développement comme larves, avant leur maturité, pendant qu'ils mangeaient encore, les écarts de composition sont beaucoup moins grands que si les vers avaient été pris au moment où ils commencent à faire leur cocon; à cette époque de leur existence, après qu'ils se sont dépouillés des déjections qui constituent la plus forte partie de leur poids, ils contiennent 12 à 14 pour 100 d'azote.

En comparant, au moyen des nombres inscrits au tableau n° 2, la composition des feuilles à celles des produits de l'éducation, c'est-à-dire des vers, des déjections et de la litière, on voit qu'en ce qui concerne les éléments organiques, les produits de l'éducation présentent, par rapport aux feuilles consommées, une perte ainsi répartie :

Carbone	5gr,56
Hydrogène	0,60
Azote	0,09
Oxygène	4,91
Perte totale	11,16

Le carbone, qui entre dans le déficit pour la part la plus forte, disparaît sous forme d'acide carbonique par la respiration des vers. Quant aux autres éléments, avant de discuter les conséquences qu'on peut tirer de ces analyses, il importe d'établir que le sens des résultats qu'elles ont fournis est constant. Aussi, avant d'entamer cette discussion, je crois devoir choisir, parmi les expériences très-nombreuses que j'ai faites, celles qui me paraissent avoir été exécutées dans les meilleures conditions.

Expérience n° 2. — *Éducation faite en* 1859.

On a mis en expérience 0gr,620 de vers naissants sortant de leur coque. Ces vers provenaient de graines d'Andrinople. Ils contenaient 14 pour 100 de matières sèches; en conséquence, le poids sec de ces larves était de 0gr,086.

Leur analyse a donné :

	gr
Carbone	47,62
Hydrogène	6,37
Azote	15,09
Oxygène	27,42
Matières minérales	3,50
	100,00

Cette analyse permet de retrancher du poids des vers élevés celui de chacun des éléments contenus dans les 0gr,086 de vers mis en expérience.

Du 10 mai au 4 juin, on a donné aux vers 844gr,97 de feuilles fraîches.

Celles-ci, desséchées dans le vide sec à la température ordinaire, pesaient 227gr,28

Les produits obtenus, desséchés dans les mêmes conditions, représentaient :

	gr	
Vers	20,05	
Déjections	55,36	220gr,32
Litière	144,91	

Perte due à la respiration 6gr,96

La composition de ces produits est la suivante :

	FEUILLES et litière.	VERS.	DÉJECTIONS.
Carbone	43,93	48,80	40,90
Hydrogène	5,98	7,30	5,55
Azote	4,30	10,31	2,93
Oxygène	36,29	23,59	39,92
Matières minérales	9,50	10,00	10,80
	100,00	100,00	100,00

En partant de ces analyses, les éléments organiques et minéraux sont répartis comme il suit entre les feuilles et les produits de l'éducation :

	FEUILLES.	VERS.	DÉJECTIONS.	LITIÈRE.
	gr	gr	gr	gr
Carbone............	99,82	9,74	22,64	63,74
Hydrogène..........	13,59	1,45	3,07	8,66
Azote..............	9,77	2,05	1,62	6,23
Oxygène............	82,47	4,71	22,04	52,58
Matières minérales ..	21,59	1,97	5,97	13,76
	227,24	19,92	55,34	144,97

La différence en moins entre les feuilles distribuées et les produits de l'éducation se compose de :

	gr
Carbone	3,70
Hydrogène..................	0,41
Oxygène..................	3,14

D'une autre part, il y a, au profit de l'éducation, un excédant de 0gr,110 pour les matières minérales et de 0gr,130 pour l'azote. J'attribue ces différences à des erreurs d'observation.

Expérience n° 3 — *Éducation de* 1861.

Feuilles données aux vers, pesées après dessiccation à 110 degrés........................ .. 92gr,112

Produits obtenus :

	gr	
Vers........... . .	6,966	
Déjections....... .	17,980	...... 90gr,082
Litière............	65,136	

Perte par la respiration............. 2gr,030

Les feuilles et la litière contenaient 9,50 de matières minérales pour 100 parties; les vers 10,0; les déjections 11,0.

En conséquence, les feuilles données renfermaient

8^{gr},75 de ces matières. Les trois produits de l'éducation en ont fourni le même poids, à 0^{gr},003 près.

Les feuilles et les déjections ont présenté sensiblement la même composition que dans l'expérience précédente.

On a trouvé pour les vers :

Carbone..................	47 12
Hydrogène..................	6 75
Azote..................	9.50
Oxygène..................	26.63
Matières minérales...........	10.00
	100 00

Les éléments organiques et minéraux se trouvaient, en conséquence, répartis comme suit :

	FEUILLES.	VERS.	DÉJECTIONS.	LITIÈRE.
	gr	gr	gr	gr
Carbone............	40,45	3,28	7,35	28,60
Hydrogène..........	5,43	0,47	0,99	3,84
Azote..............	3,90	0,66	0,52	2,76
Oxygène............	33,79	1,86	7,17	23,84
Matières minérales ..	8,75	0,69	1,94	6,09
	92,32	6,96	17,97	65,13

La perte, au détriment de l'éducation, se compose de :

	gr
Carbone.....................	1,22
Hydrogène..................	0,13
Oxygène.....................	0,92
	2,27

L'azote présente un gain de 0^{gr},040.

Dans les éducations pesées que j'ai faites pendant ces deux dernières années, j'ai cherché à écarter diverses causes d'erreur que l'expérience m'a successivement fait connaître.

L'une de ces causes consiste dans l'incertitude que présente le dosage du carbone dans les matières organiques lorsqu'elles se trouvent associées à des substances minérales, celles-ci laissant par la combustion une partie de la potasse et de la chaux à l'état de carbonates.

Dans les expériences précédentes, j'avais été conduit à restituer par le calcul à la matière organique le carbone contenu dans les cendres. Celles-ci sont préparées à une température peu élevée; avant d'être pesées, elles sont mouillées avec une dissolution saturée de carbonate d'ammoniaque et fortement desséchées. Le carbone s'y trouve sous deux formes : à l'état libre et à l'état de carbonates alcalin et terreux. On le détermine par les méthodes qui sont décrites dans la première partie de mon travail.

Dans ces dernières expériences, tout en suivant les mêmes procédés pour le dosage des substances minérales, dosage dont l'exactitude importe essentiellement à la détermination par différence de la quantité d'oxygène contenue dans ces produits, j'ai obtenu directement tout le carbone, en substituant à l'oxyde de cuivre dont on se sert habituellement un mélange de bichromate de potasse fondu et d'acide stannique calciné. Des expériences synthétiques préalables, notamment l'analyse du bitartrate de potasse, m'avaient permis de constater les avantages de cette substitution.

De plus, la composition des feuilles qui restent comme litière peut ne pas être exactement la même que celle des feuilles gardées. Le ver consomme les parties les plus tendres de la feuille; il en laisse les nervures, qui renferment moins de matière azotée. Il convient donc de ne pas attribuer à la litière la même composition qu'aux feuilles consommées, ainsi que cela a été fait dans les premières expériences, à moins que cette identité ne résulte de l'analyse séparée de chacun de ces produits.

Enfin, les feuilles d'une même branche d'arbre offrent

une composition différente, selon qu'on les prend au sommet ou à la base de la branche; on sait que, d'après les expériences de M. Payen, les jeunes feuilles contiennent plus de matières azotées que les feuilles qui ont atteint tout leur développement. Il est donc utile, à chaque pesée, de former chacun des lots avec des feuilles alternatives détachées du même rameau.

Expérience n° 4. — *Éducation faite en* 1865.

Les vers provenaient de la graine du Japon que la Société zoologique d'Acclimatation m'avait remise, sur la demande de mon savant collègue M. de Quatrefages. Ces vers, très-petits, ont fourni des cocons bien conformés, d'un vert jaunâtre, qui ne pesaient en moyenne que 5 à 6 décigrammes. Cette graine était de très-bonne qualité, car aucun ver n'a été distrait par la maladie.

Voici les données de l'expérience :

Feuilles données (desséchées à la température ordinaire, dans le vide sec, en même temps que les produits de l'éducation) .... 23^{gr},750

Vers	3^{gr},356	}	
Litière	8,712	}	22,173
Déjections	10,105	}	

Perte pour la respiration 1,577

L'analyse élémentaire a donné :

	FEUILLES.	LITIÈRE.	VERS.	DÉJECTIONS.
Carbone...........	41,87	41,71	45,27	39,85
Hydrogène...........	5,99	6,22	6,74	5,34
Azote...........	3,95	3,84	8,74	3,18
Oxygène...........	35,33	35,37	29,86	34,73
Matières minérales...	12,86	12,86	9,39	16,90
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ce qui donne la répartition suivante :

	FEUILLES.	VERS.	DÉJECTIONS.	LITIÈRE.
	gr	gr	gr	gr
Carbone............	9,944	1,473	4,026	3,633
Hydrogène.........	1,422	0,219	0,539	0,541
Azote...............	0,938	0,284	0,321	0,334
Oxygène............	8,392	0,975	3,512	3,088
Matières minérales ..	3,054	0,305	1,707	1,116
	23,750	3,256	10,105	8,712

La perte se compose de :

	gr
Carbone.....................	0,812
Hydrogène..................	0,123
Oxygène....................	0,817
	1,752

Il y a un excédant de 0gr,074 pour les matières minérales et de 0gr,001 seulement pour l'azote.

Enfin, deux autres éducations pesées ont été faites, l'année dernière et cette année, dans le seul but de rechercher la relation qui existe entre l'azote contenu dans les feuilles données, et l'azote renfermé dans les produits de l'éducation.

Je me bornerai à en indiquer sommairement les résultats.

Expériences n° 5. — *Éducation faite en* 1864.

Feuilles données.................. 55gr,921

Produits obtenus :

		Azote pour 100.	Poids de l'azote.
	gr		gr
Vers............	4,377	8,98	0,384
Litière..........	40,260	4,34	1,747
Déjections.......	9,270	3,44	0,318
Azote de l'éducation.........			2,449

Les feuilles en contenaient pour 100 parties 4,40, et pour le poids indiqué ci-dessus, $2^{gr},460$.

En conséquence la perte d'azote a été de $0^{gr},011$ seulement.

Expérience n° 6. — *Éducation faite en* 1865.

Feuilles données.................... $14^{gr},12$
Elles contiennent 4,0 d'azote pour 100, soit $5^{gr},964$.
Les produits sont :

	gr	Azote pour 100.	Poids de l'azote. gr
Vers...........	14,550	10,00	1,455
Litière.........	78,726	3,72	2,928
Déjections......	48,044	3,27	1,572
			5,955

La différence en moins est donc de $0^{gr},009$.

En résumant ces expériences et en laissant de côté le carbone dont la perte dans les produits des éducations doit être attribuée à la respiration des vers, on voit que la quantité d'azote contenue dans ces insectes, dans leurs déjections et dans leur litière, est sensiblement égale à la quantité que renfermaient les feuilles qui les ont alimentés.

C'est ce qui ressort de l'inspection des nombres qui suivent :

			gr
Expérience	n° 1.	Azote en moins........	0,090
»	n° 2.	Azote en excès.........	0,130
»	n° 3.	Azote en excès........	0,040
»	n° 4.	Azote en excès........	0,001
»	n° 5.	Azote en moins........	0,011
»	n° 6.	Azote en moins.........	0,009

Les différences des dernières expériences sont tellement petites, qu'elles sont renfermées dans les limites d'erreur que comportent soit nos procédés d'investigation, soit leur

interprétation numérique. Ces nombres, en effet, sont déduits d'expériences qui exigent pour chacune d'elles plusieurs centaines de pesées, et les procédés d'analyse qui les ont fournis sont loin d'offrir toutes les garanties de précision désirables. Tels qu'ils sont, et aussi en raison d'un grand nombre d'autres expériences qui ont donné des résultats analogues, je me crois autorisé à en tirer cette conclusion, *que le ver à soie à l'état de larve vit et se développe sans exhaler de l'azote et sans en emprunter à l'air.*

Cette conclusion ne s'accorde pas avec cette opinion généralement admise par les physiologistes, que pendant la vie des animaux il y a exhalaison d'azote; mais, si disposé qu'on soit à considérer les phénomènes de la vie matérielle comme étant les mêmes chez tous les animaux, on ne peut méconnaître combien sont différentes les conditions dans lesquelles se trouvaient les observateurs éminents qui, depuis Dulong, se sont occupés de ces questions et celles dans lesquelles je m'étais placé. Je me suis, à la vérité, ménagé cet avantage de pouvoir analyser tous les produits d'une éducation, *en y comprenant l'animal lui-même,* et en opérant, sinon sur la totalité des produits, au moins sur une partie dont l'homogénéité comme composition était évidente. Néanmoins, les résultats qu'a fournis une chenille dont le développement suit une progression tellement rapide, qu'un ver qui pèse, en sortant de son œuf, $\frac{1}{2}$ milligramme, atteint en trente jours un poids qui dépasse souvent 2 grammes, c'est-à-dire augmente de poids, dans ce court espace de temps, dans le rapport de 1 à 4,000; ces résultats, dis-je, peuvent n'être pas comparables à ceux qui ont été fournis par des animaux pris à l'état adulte, soumis à la ration d'entretien et appartenant aux classes supérieures des espèces zoologiques, les mammifères et les oiseaux.

J'arrive maintenant à la perte de l'hydrogène et de l'oxygène qui ressort de la comparaison des quantités de

ces éléments contenus dans les feuilles et de celles retrouvées dans les produits de l'éducation.

Cette perte est représentée comme il suit :

Expérience n° 1.	Hydrogène............	0,60 gr
	Oxygène..............	4,91
» n° 2.	Hydrogène............	0,41
	Oxygène..............	3,14
» n° 3.	Hydrogène............	0,13
	Oxygène..............	0,92
» n° 4.	Hydrogène............	0,123
	Oxygène..............	0,817

Ces quantités sont évidemment trop fortes pour être attribuées à des erreurs d'observation. Mais il suffit de comparer la perte de l'hydrogène à la perte toujours beaucoup plus considérable de l'oxygène pour voir que, le poids du premier de ces éléments étant représenté par 1, celui de l'oxygène est sensiblement représenté par 8; en d'autres termes, que la respiration ou la nutrition du ver à soie amène la disparition sous forme d'eau d'une partie de la substance alimentaire qu'il consomme.

En conséquence, *il ne paraît pas que pendant le développement de cet insecte il y ait exhalaison d'hydrogène.* La feuille qu'il consomme présente à la vérité l'hydrogène et l'oxygène dans des rapports beaucoup plus rapprochés de ceux de la composition de l'eau que les aliments qui servent aux animaux des classes supérieures, notamment que les matières grasses qui, relativement très-riches en hydrogène, existent dans ces aliments en proportion plus ou moins considérable.

Ce n'est d'ailleurs qu'avec beaucoup de réserve que je présente cette déduction de mon travail. En effet, si la fixation de la perte d'hydrogène ne présente pas de difficulté sérieuse, il n'en est pas de même à l'égard de l'oxygène, qui ne peut se déduire que par différence, chacun des

autres éléments étant préalablement déterminé. Comme toutes les erreurs d'observation qui ne se compensent pas s'accumulent sur ce résidu, on comprend que, tout en considérant comme probable le résultat que je viens d'énoncer, je ne doive le soumettre aux physiologistes qu'avec hésitation et avec le désir de le voir contrôlé par des expériences ultérieures.

En résumé, les conclusions que je crois pouvoir tirer de cette partie de mes études sur les vers à soie sont les suivantes :

1° Le développement des larves se fait par le transport et l'assimilation d'une partie de la matière azotée contenue dans la feuille du mûrier. Comme la composition chimique et probablement la structure anatomique sont sensiblement les mêmes au commencement et à la fin de l'éducation, dans le ver naissant et dans le ver arrivé à la maturité, les phénomènes de la nutrition sont également les mêmes pendant les diverses phases de l'accroissement des larves.

2° L'analyse des éducations pesées permet de constater une déperdition considérable de carbone servant à produire l'acide carbonique qu'on trouve dans l'air expiré par l'insecte. Cette quantité d'acide carbonique est telle, que, pour fixer 100 parties de carbone qu'il emprunte aux feuilles, le ver en consomme 40 à 50 autres parties qui, par la respiration, se transforment en acide carbonique. Dans leur beau travail sur le produit gazeux de la respiration, MM. Regnault et Reiset ont déjà fait cette remarque, que la respiration du ver à soie est beaucoup plus active que celle de la plupart des animaux sur lesquels ils ont expérimenté.

3° Il ne paraît pas qu'il y ait exhalaison ou fixation d'azote pendant le développement des vers à soie.

4° La perte d'hydrogène constatée par les analyses semble correspondre à une perte d'oxygène telle, qu'on peut admettre qu'une portion notable de la substance alimen-

taire disparaît pendant la nutrition sous forme d'eau, de sorte qu'en définitive, en dehors des matières assimilées et des matières excrétées, l'alimentation ne fournit que les produits ultimes de la combustion, l'eau et l'acide carbonique.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Synthèse d'acides organiques; par M. L. Carius (1).

I. *Acide chloreux et benzine.* — L'auteur a fait connaître récemment, dans une Notice préalable (2), l'acide *trichlorophénomalique*, qui résulte de l'action de l'acide chloreux sur la benzine.

Pour préparer le nouvel acide l'auteur emploie le procédé suivant :

On introduit dans des fioles un mélange froid de 1200 grammes d'acide sulfurique et de 600 grammes d'eau, puis 70 à 80 grammes de benzine pure. Après avoir agité vivement, on ajoute, par petites portions, 150 grammes de chlorate de potassium pur. A chaque addition on agite jusqu'à ce que le sel soit dissous. Il faut avoir soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 30 degrés. L'acide chlorique mis en liberté est réduit par une portion de la benzine en acide chloreux qui s'unit au reste. Au bout de trois à cinq jours il est nécessaire de porter la température à 60 ou 70 degrés, jusqu'à ce que les dernières portions de sel soient dissoutes. L'expérience est terminée lorsque la liqueur aqueuse a pris une teinte rougeâtre. Par le refroidisse-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 129 (nouvelle série, t. LXVI); mai 1867.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 494.

ment il se déposerait du sulfate acide de potassium, si l'on n'avait soin d'étendre la liqueur de la moitié de son volume d'eau.

L'acide trichlorophénomalique est dissous, en grande partie, dans la liqueur acide, en petite quantité dans la benzine en excès qui surnage. On décante cette dernière, on évapore, on reprend le résidu par l'eau bouillante, puis on agite la solution aqueuse avec de l'éther, qui laisse l'acide trichlorophénomalique par l'évaporation. Pour le retirer de la liqueur aqueuse acide, on agite celle-ci pareillement avec de l'éther, qui dissout en même temps une petite quantité d'acide sulfurique et d'acide oxalique. L'éther ayant été chassé, on reprend par l'eau. On précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et on agite de nouveau avec de l'éther. Après l'évaporation de ce dernier, il reste une masse visqueuse, laquelle, abandonnée dans le vide, laisse déposer une partie de l'acide trichlorophénomalique, en cristaux.

On en obtient une nouvelle quantité en mêlant le résidu sirupeux avec de l'eau jusqu'à ce qu'il se soit produit un trouble permanent.

L'acide trichlorophénomalique prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\mathrm{C^6H^6}}_{\text{Benzine.}} + \mathrm{3ClHO^2} = \underbrace{\mathrm{C^6H^7Cl^3O^5}}_{\text{Acide trichlorophénomalique.}} + \mathrm{H^2O}.$$

On peut exprimer sa constitution par la formule

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^6H^4Cl^3O^2} \\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3}$$

et l'envisager comme un produit de substitution d'un acide,

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^6H^7O^2} \\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^3},$$

qui serait un homologue de l'acide malique. Ces relations sont rappelées par le nom du nouvel acide.

L'acide trichlorophénomalique est incolore. Il cristallise dans des formes dérivées du prisme rhomboïdal oblique. L'eau chaude le laisse déposer en lamelles très-minces; l'alcool, la benzine, l'éther, en tables rhomboïdales obliques plus épaisses.

L'acide cristallisé après fusion possède une densité de 1,5.

Il fond de 131 degrés à 132 degrés. L'acide fondu émet lentement des vapeurs qui se condensent en aiguilles cristallines. A quelques degrés au-dessus de son point de fusion, il émet des vapeurs blanches d'un nouvel acide, en même temps que des vapeurs aqueuses. Chauffé brusquement, il se décompose à environ 180 degrés avec ébullition, en laissant un résidu de charbon. Il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool, l'éther, et assez soluble dans la benzine, surtout à chaud. La solution aqueuse se colore en rose à l'air.

Sous l'influence des agents réducteurs, tels que le zinc ou l'étain et l'acide chlorhydrique, ou l'acide iodhydrique, il paraît se convertir en un acide $\text{Є}^6 H^{10} \Theta^5$.

Sous l'influence de l'acide iodhydrique très-concentré, ou d'un très-grand excès d'étain et d'acide chlorhydrique, il donne de l'acide succinique, formé sans doute par la décomposition de l'acide précédent.

La solution d'acide trichlorophénomalique est fortement acide; elle précipite l'acétate de plomb et le nitrate d'argent, si l'on ajoute de l'ammoniaque avec précaution. Ses sels sont très-instables. Leur solution aqueuse prend au bout de peu de temps une réaction acide et il se forme du chlorure. Avec l'eau de baryte en excès, il se forme du chlorure de baryum et un nouvel acide $\text{Є}^6 H^6 \Theta^6$.

$$\text{Є}^6 H^7 Cl^3 \Theta^5 + 6 BaH\Theta = 3 BaCl + \text{Є}^6 H^3 Ba^3 \Theta^6 + 5 H^2\Theta.$$

L'acide nitrique ou un mélange de chlorate de potassium et d'acide sulfurique étendu convertissent l'acide trichlorophénomalique en acide oxalique.

Parmi les produits accessoires qui prennent naissance en même temps que l'acide trichlorophénomalique par l'action de l'acide chloreux sur la benzine, l'auteur signale l'acide oxalique, un acide amorphe renfermant du chlore et de la benzine monochlorée $C^6 H^5 Cl$.

Produits de réduction de l'acide trichlorophénomalique.

L'acide $C^6H^{10}O^5$, qui se forme lorsqu'on chauffe l'acide trichlorophénomalique avec de la poudre de zinc, au bain-marie, est une masse incolore, complétement amorphe, déliquescente. Il forme des sels amorphes et est très-oxydable.

L'auteur s'est assuré, par des expériences nombreuses, de l'identité de l'acide succinique obtenu par la réduction de l'acide trichlorophénomalique, avec l'acide succinique ordinaire. Cette réduction s'effectue très-facilement sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique à 150 ou 180 degrés.

Acide phénakonique, $C^6H^6O^6$. — L'auteur nomme ainsi le produit qui résulte de la transformation de l'acide trichlorophénomalique sous l'influence de la baryte caustique.

Pour le préparer, il convient d'employer un acide chloré parfaitement pur. On le dissout dans 20 fois son poids d'eau, on ajoute une solution de $3\frac{1}{2}$ à 4 parties d'hydrate de baryte cristallisé pour une partie d'acide, et on chauffe au bain-marie. Après avoir enlevé l'excès de baryte on concentre à pellicule. Le phénokonate de baryum cristallise abondamment en paillettes, et se dépose, en partie, à l'état de masses grenues. On peut en retirer une nouvelle quantité en concentrant l'eau mère jusqu'à ce que le chlorure de baryum commence à cristalliser; on ajoute alors à l'eau mère de l'acide sulfurique, on filtre et on concentre. L'acide phénakonique cristallise du sein de la liqueur acide.

On décompose de même par l'acide sulfurique le phénakonate de baryum pur.

L'acide phénakonique cristallisé au sein de l'eau renferme de l'eau de cristallisation qu'il ne perd complétement qu'à 130 degrés.

Les cristaux humides sont transparents. Ils s'effleurissent en se desséchant.

L'acide phénakonique offre la même composition que l'acide aconitique avec lequel il est métamérique. Il cristallise en prismes très-déliés, ou en aiguilles, ou en larges lamelles; par sublimation, en longs prismes à quatre ou à six pans, terminés par des sommets dièdres. Chauffé, il demeure inaltéré à 170 degrés; à 200

il se sublime rapidement; à 220 degrés il émet des vapeurs aqueuses et accompagnées de celles d'un nouvel acide; en même temps le résidu se charbonne.

L'acide phénakonique se dissout dans 148,7 fois son poids d'eau à 16 degrés. Il résiste bien aux agents d'oxydation. C'est un acide énergique dont les sels possèdent la composition $G^6H^3M^3O^6$. Avec la potasse et la soude il forme aussi des sels cristallisables acides $G^6H^4K^2O^6$ et $G^6H^5KO^6$.

L'acide libre ne donne pas de précipitation avec les sels ordinaires. Les phénakonates d'ammonium et de baryum neutres précipitent le chlorure ferrique, l'acétate de cuivre, le nitrate d'argent, l'acétate de plomb.

L'auteur a préparé et analysé les sels suivants :

Phénakonate monopotassique, $G^6H^5KO^6$, tables ou prismes rhomboïdaux obliques.

Phénakonate de calcium, $G^6H^3Ca^3O^6 + 2H^2O$, belles tables nacrées.

Phénakonate de baryum, $G^6H^3Ba^3O^6 + 2H^2O$, tables ou lamelles nacrées, quelquefois prismes.

Phénakonate de cuivre, $G^6H^3Cu^3O^6 + 2H^2O$, poudre cristalline.

Phénakonate de plomb, $G^6H^3Pb^3O^6$ (à 120 degrés), lamelles rhomboïdales obliques et brillantes.

Phénakonate d'argent, $G^6H^3Ag^3O^6$ (à 90 degrés) lamelles ou prismes microscopiques brillants.

Sur quelques acides tanniques; par M. H. Hlasiwetz (1).

I. — *Sur les acides cafétannique et caféique.*

Lorsqu'on fond l'acide cafétannique $G^{14}H^8O^7$ avec 3 fois son poids de potasse caustique jusqu'à ce qu'il se dégage de l'hydrogène, il se convertit en acide protocatéchique $G^7H^6O^4$. Pour isoler cet acide on dissout la masse dans l'eau, on sursature par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 219 (nouvelle série, t. LXVI); mai 1867.

L'acide cafétannique a été préparé en précipitant partiellement par l'acétate de plomb une décoction de café, séparant le premier dépôt, et précipitant complétement la liqueur filtrée par le même réactif. Ce dernier précipité, longtemps lavé à l'eau, a été décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur séparée du sulfure de plomb a été évaporée en consistance sirupeuse.

L'acide protocatéchique, qui prend naissance par l'action de la potasse fondante sur l'acide cafétannique, est un produit final. Comme produit intermédiaire de cette réaction, l'auteur signale l'acide caféique.

Acide caféique. — Ce corps se forme lorsqu'on fait bouillir une partie d'acide cafétannique avec 5 parties de potasse caustique d'une densité de 1,25. Au bout de 45 minutes, on verse le liquide dans une capsule et on le sursature immédiatement avec de l'acide sulfurique étendu. Il s'en sépare, par le refroidissement, une cristallisation abondante qui est l'acide caféique impur. On sépare les cristaux par expression, on agite le liquide avec de l'éther, qui en abandonne une nouvelle quantité par l'évaporation; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante avec addition de charbon animal.

Les cristaux purs sont d'un jaune paille et appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique. De sa solution alcoolique l'acide caféique se sépare en croûtes et en mamelons. Il est très-acide et décompose les carbonates facilement. Sa solution aqueuse, même très-étendue, donne avec le chlorure ferrique une coloration verte intense, qui passe au rouge foncé par l'addition de soude caustique.

L'acide caféique ne réduit pas, à l'ébullition, la solution cupro-alcaline, mais bien celle du nitrate d'argent. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur jaune qui devient d'un brun rouge à chaud. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique.

L'acétate de plomb donne, dans la solution d'acide caféique, un précipité jaune citron, le nitrate mercureux un précipité jaune qui devient verdâtre. Le chlorure mercurique et le sulfate de cuivre n'y forment aucun précipité.

La composition de l'acide caféique est exprimée par la formule

$C^9H^8O^4$. L'acide séché à l'air renferme de l'eau de cristallisation ($\frac{1}{2}H^2O$).

Parmi les sels analysés nous mentionnerons les suivants :

Sel de baryum, $C^9H^7BaO^4 + 2H^2O$, cristaux mamelonnés;

Sel de strontium, $C^9H^7SrO^4 + 2H^2O$, croûtes cristallines jaunâtres;

Sel de calcium, $C^9H^7CaO^4 + 1\frac{1}{2}H^2O$, groupes de cristaux mamelonnés;

Sel de baryum basique, $C^9H^5Ba^3O^4 + 4\frac{1}{2}H^2O$, lamelles jaunâtres;

Sel de plomb basique, $C^9H^5Pb^3O^4 + H^2O$, précipité jaune citron amorphe que produit la solution d'acétate de plomb dans l'acide caféique;

Caféate de caféine, $C^8H^{10}Az^4O^2$, $C^9H^8O^4 + 2H^2O$, aiguilles fines groupées en aigrettes, fonrnies par le refroidissement d'une solution de quantités équivalentes de caféine et d'acide caféique dans l'eau bouillante.

Lorsqu'on fait fondre l'acide caféique avec de la potasse caustique, il se dédouble entièrement en acide protocatéchique et en acide acétique. Par la distillation sèche, l'acide caféique se convertit en pyrocatéchine (acide oxyphénique).

L'acide iodhydrique fumant réduit l'acide caféique avec formation d'une substance oléagineuse qui montre les réactions de la pyrocatéchine et paraît identique avec l'isomère de ce corps qu'a décrit M. H. Müller.

L'acide caféique est triatomique; c'est le troisième terme de la série suivante :

$C^9H^7O.\ HO$, acide cinnamique;
$C^9H^6O.2HO$, acide coumarique (paracoumarique);
$C^9H^5O.3HO$, acide caféique.

Une série parallèle est formée par les trois acides suivants :

$C^7H^5O.\ HO$, acide benzoïque;
$C^7H^4O.2HO$, acide salicylique;
$C^7H^3O.3HO$, acide protocatéchique.

Par l'action de la potasse en fusion, les acides de la première

série se dédoublent en acides de la seconde série et en acide acétique.

$$\underbrace{C^9H^8O^2}_{\text{Acide cinnamique.}} + 2\,KHO = \underbrace{C^2H^3KO^2}_{\text{Acétate de potassium.}} + \underbrace{C^7H^5KO^2}_{\text{Benzoate de potassium.}} + H^2$$

$$\underbrace{C^9H^8O^3}_{\text{Acide coumarique.}} + 2\,KHO = C^2H^3KO^2 + \underbrace{C^7H^5KO^3}_{\text{Salicylate de potassium.}} + H^2$$

$$\underbrace{C^9H^8O^4}_{\text{Acide cafeique.}} + 2\,KHO = C^2H^3KO^2 + \underbrace{C^7H^5KO^4}_{\text{Protocatéchate de potassium.}} + H^2$$

L'acide caféique est isomérique avec cinq autres acides déjà connus, savoir : avec l'acide insolinique produit par l'oxydation du cumène, avec l'acide (homotéréphtalique?) que M. Glinzer a obtenu en oxydant l'éthylxylène, avec l'acide camphrénique de M. Schwanert, avec l'acide uvitique de M. Finkh, enfin avec l'acide isuvitique que M. Barth a préparé avec la gomme-gutte.

L'acide caféique n'est pas le seul produit de l'action de la potasse sur l'acide cafétannique : une matière sucrée prend naissance dans la même réaction. On l'a extraite de la liqueur d'où l'acide caféique avait cristallisé, en agitant d'abord cette liqueur avec de l'éther, neutralisant ensuite par la potasse, évaporant et reprenant le résidu brun par l'alcool. L'extrait alcoolique amené à siccité, a été repris par l'eau; la solution a été précipitée par le sous-acétate de plomb; le liquide filtré, débarrassé de l'excès de plomb, a été évaporé dans le vide. Il est resté un produit sirupeux qui a été soumis à une nouvelle purification, sans qu'on soit néanmoins parvenu à le faire cristalliser.

La composition de ce produit répond à peu près à la formule $C^6H^{10}O^4$ qui diffère de la mannitane par H^2O en moins. La formation de ce produit démontre que l'acide cafétannique est de la nature des *glucosides*. Les analyses qui ont été faites de ses sels peuvent conduire à la formule $C^{15}H^{18}O^8$ qui permettrait d'exprimer son dédoublement en acide caféique par l'équation suivante :

$$C^{15}H^{18}O^8 + H^2O = C^9H^8O^4 + C^6H^{12}O^5.$$

II. — *Sur les principes constituants du thé.*

D'après MM. Peligot, Mulder et Rochleder, le thé renferme, indépendamment des matières organiques ordinairement contenues dans les végétaux, de la caféine, une substance à laquelle il doit son arome, de l'acide quercitannique (Mulder) et de l'acide bohéique (Rochleder). L'acétate de plomb précipite le premier de ces acides de l'infusion aqueuse, le sous-acétate de plomb précipite le second. L'auteur a rencontré dans le premier précipité, indépendamment de l'acide tannique, de l'acide gallique et de l'acide oxalique.

Le second précipité plombique est un mélange de tannate, de gallate, d'oxalate de plomb, auquel est mêlée probablement une combinaison plombique du *quercitrin* qui donne à ce précipité sa couleur jaune; du moins, lorsque, après avoir décomposé ce précipité par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfurique faible, et qu'on l'épuise ensuite par l'éther, celui-ci en extrait de la *quercétine,* en même temps qu'il s'est formé du sucre.

Sur l'acide protocatéchique; par M. L. Barth (1).

L'auteur a entrepris quelques expériences dans le but de décider la question de savoir si l'acide protocatéchique est un acide bibasique ou tribasique. M. Strecker avait préparé un sel de plomb $C^{14}H^{5}Pb^{3}O^{10}$ (2) qui perd HO à 130 degrés, et qui sans doute eût donné à une plus haute température le sel anhydre $C^{14}H^{3}Pb^{3}O^{8}$. Il existe un sel de baryum basique qui offre une composition analogue. Il se dépose sous forme de mamelons lorsqu'on ajoute à une solution concentrée du sel monobasique de l'eau de baryte saturée et qu'on abandonne la liqueur en vase clos. Séché à 130 degrés, ce sel renferme $C^{14}H^{3}Ba^{3}O^{8} = \mathrm{C}^{14}H^{6}Ba^{3}\mathrm{O}^{8}$.

Voulant convertir l'acide protocatéchique en acide gallique, l'auteur a commencé par préparer l'acide bromoprotocatéchique,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXLII, p. 246 (nouvelle série, t. LXVI); mai 1867.

(2) $C = 6$; $H = 1$; $O = 8$.

en broyant l'acide solide avec du brome. L'acide bromé, $C^7H^5BrO^4$, qui se forme à froid, se dépose du sein de l'eau bouillante en groupes d'aiguilles fines rhomboïdales.

Lorsqu'on chauffe cet acide au creuset d'argent avec quatre fois son poids d'une solution très-concentrée de potasse jusqu'à consistance épaisse, qu'on dissout le tout dans l'eau, qu'on sursature par l'acide sulfurique et qu'on épuise par l'éther, celui-ci extrait un acide cristallisable en aiguilles fines et appartenant au système rhombique. Ces cristaux montrent la réaction de l'acide gallique et ont donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige la formule de cet acide.

Par sublimation ils ont donné une matière cristalline qui possédait les caractères de l'acide pyrogallique. Ainsi, l'acide gallique dérive en ligne directe, non-seulement de l'acide salicylique, mais encore de son isomère, l'acide paraoxybenzoïque :

Acide salicylique..... $C^7H^6O^3$, acide paraoxybenzoïque
Acice oxysalicylique... $C^7H^6O^4$, acide protocatéchique
Acide gallique .... $C^7H^6O^5$, acide gallique.

L'auteur ajoute que l'acide carbohydroquinonique, qu'il a obtenu en fondant l'acide quinique avec la potasse caustique, a présenté le même point de fusion, la même forme cristalline, les mêmes réactions que l'acide protocatéchique préparé, soit avec l'acide pipérique, soit avec l'huile essentielle de girofle.

Sur l'acide mélilotique et sur sa production artificielle à l'aide de la coumarine; par M. Constantin Zwenger (1).

L'acide mélilotiqne a été découvert, en 1863, par MM. Zwenger et Bodenbender dans le mélilot où il existe, en partie à l'état de liberté, en partie combiné à la coumarine. D'après sa composition $C^{18}H^{10}O^6$, il est homologue avec l'acide salicylique; il renferme H^2 de plus que l'acide coumarique. Pour extraire l'acide mélilotique, on précipite par le sous-acétate de plomb, dont on évite d'employer un excès, la solution aqueuse claire de l'extrait éthéré du

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. V du Supplément, p. 100; 1867.

mélilot; on épuise ce précipité par l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci ne laisse plus déposer par le refroidissemeut des cristaux de mélilotate de plomb. On décompose ensuite le sel ainsi purifié par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore au bain-marie la liqueur filtrée. Pour purifier l'acide mélilotique, on y ajoute de l'acétate neutre de plomb, qui y produit un précipité cristallin, dense et blanc, de mélilotate de plomb pur. Si ce sel retenait encore de la coumarine, ce qui se reconnaît facilement à l'odeur, on l'enlèverait facilement par l'éther. Enfin on décompose le mélilotate de plomb pur par l'hydrogène sulfuré, et l'on fait cristalliser la solution aqueuse. 100 livres de plantes sèches donnent $1\frac{1}{2}$ à 2 onces (1 à 1,25 pour 1000) d'acide mélilotique.

A 18 degrés, l'acide mélilotique se dissout dans 20 parties d'eau, et dans $0^p,918$ seulement à 40 degrés. Il est encore plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse saturée l'abandonne lentement en prismes volumineux qui ressemblent à l'arragonite. Il fond à 82 degrés. Ses solutions sont très-acides; elles offrent une saveur amère et une odeur de miel. L'acide mélilotique décompose les carbonates et dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. Les alcalis en excès communiquent à sa solution une teinte verdâtre d'autant plus faible que l'acide est plus pur. En contact avec l'ammoniaque en excès, même à l'abri de l'air, elle se colore en indigo et finalement prend une teinte rougeâtre; cette dernière apparaît immédiatement si l'on chauffe. L'acide mélilotique colore le chlorure ferrique en bleu, mais cette coloration fait bientôt place à un précipité brunâtre. Le chlorure de chaux colore sa solution en jaune à froid, en rouge à chaud. Traité par la potasse en fusion, l'acide mélilotique se transforme en acide salicylique et en acide acétique :

$$C^{18}H^{10}O^{6} + 4HO = C^{14}H^{6}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4} + 4H \ (1).$$

Anhydride mélilotique. — L'acide mélilotique donne par la distillation un produit huileux et de l'eau; il ne reste que peu de charbon. Les premières portions sont troublées par de l'eau; les suivantes sont claires et incolores; les dernières sont rougeâtres

(1) $C = 6$; $H = 1$; $O = 8$.

ou violettes. Le produit rectifié est incolore et incristallisable; il se dissout lentement dans l'eau chaude qui, par l'évaporation, fournit des cristaux d'acide mélilotique. Le produit distillé doit donc être son anhydride, et l'analyse a confirmé cette supposition, car il renferme $C^{18}H^{10}O^{6} - 2HO = C^{18}H^{8}O^{4}$. Pour l'obtenir en cet état, il convient de le dessécher sur du chlorure de calcium et de le redistiller; il se prend alors en masse lorsqu'on l'abandonne dans le vide.

L'anhydride mélilotique cristallise en tables rhomboïdales dures et brillantes, fusibles à 25 degrés en un liquide très-réfringent; il bout à 272 degrés. Son odeur rappelle celle de la coumarine, dont il ne diffère que par H^{2} en plus. Chauffé, il répand une odeur d'essence de cannelle. Il donne avec l'alcool et l'éther des solutions parfaitement neutres; il est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout une petite quantité, qui se sépare par le refroidissement. L'action prolongée de l'eau le transforme en acide mélilotique.

L'anhydride mélilotique se forme en petite quantité lorsqu'on maintient pendant quelque temps de l'acide mélilotique fondu à la température du bain-marie.

Mélilotates. — Ils sont cristallisables; ceux qui sont solubles ont été préparés par l'action de l'acide libre sur les carbonates correspondants; les autres, par double décomposition. Ils fondent facilement, quelques-uns même au-dessous de 100 degrés. A une température élevée, ils abandonnent de l'anhydride mélilotique et se colorent en violet. Chauffés plus fort, ils se charbonnent et donnent de l'acide phénique. Tous les sels examinés par l'auteur sont monobasiques. Les dérivés éthérés et amidés sont également ceux d'un acide monobasique. Néanmoins, l'auteur admet que l'acide mélilotique est diatomique, et le représente par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{18}\overset{\prime\prime}{H^{8}}\overset{h}{O^{2}} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2},$$

dans laquelle h représente l'atome d'hydrogène non remplaçable par un métal.

Mélilotate de potassium, $C^{18}H^{9}KO^{6}$. — Très-soluble dans l'eau *et l'alcool,* cristallisable en masse feuilletée, fusible à 125 degrés

en perdant de l'eau de cristallisation. Sa réaction est alcaline. Sa solution alcoolique, additionnée d'éther, l'abandonne sous forme d'une couche oléagineuse.

Le *sel d'ammonium* cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et l'alcool; sa réaction est acide.

Mélilotate de baryum, $C^{18}H^9BaO^6 + 3HO$. — Il forme de fines aiguilles nacrées, solubles dans l'eau et l'alcool; sa réaction est légèrement alcaline. Il perd de l'eau de cristallisation à 100 degrés. Traité par un excès de baryte, ce sel ne donne pas de sel bibasique.

Mélilotate de calcium, $C^{18}H^9CaO^6$. — S'obtient en précipitant une solution concentrée du sel ammoniacal par le chlorure de calcium. Il se sépare presque complétement, quand les liqueurs sont étendues, en petits sphéroïdes blancs, à structure fibreuse. Il ne se dissout que difficilement à chaud dans l'eau et dans l'alcool, mais il est soluble dans l'acide acétique chaud, d'où il cristallise par le refroidissement.

Mélilotate de magnésium, $C^{18}H^9MgO^6 + 4HO$. — Soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool; réaction faiblement alcaline. Il cristallise en écailles nacrées, grasses au toucher. Il est efflorescent et perd toute son eau à 100 degrés.

Mélilotate de zinc, $C^{18}H^9ZnO^6 + HO$. — Tables quadrangulaires groupées en rosettes, en partie blanches et mates. Sa réaction est acide; il est peu soluble à froid, un peu plus à chaud; il fond au-dessous de 100 degrés. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Mélilotate de cuivre, $C^{18}H^9CuO^6 + HO$. — Précipité cristallin vert qui ne se forme que lentement lorsqu'on emploie des liqueurs étendues pour le produire. On peut aussi l'obtenir par dissolution de l'oxyde de cuivre dans une solution alcoolique froide d'acide mélilotique; il se sépare alors de la liqueur verte, convenablement évaporée, en agrégations fibreuses. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool froid. Il perd son eau de cristallisation à 100 degrés. Lorsqu'on fait bouillir sa solution alcoolique, il se dépose un précipité blanc-bleuâtre et la liqueur se décolore. L'éther provoque à froid la même décomposition. Le précipité ainsi obtenu renferme 45,4 pour 100 d'oxyde de cuivre.

Mélilotate de plomb. $C^{18}H^{9}PbO^{6}$. — Précipité blanc cristallin, soluble dans un excès de sous-acétate de plomb. Si les solutions sont étendues et si l'on emploie l'acétate neutre de plomb pour le produire, ce précipité ne se forme pas immédiatement. Insoluble dans l'éther, l'eau froide et l'alcool, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare complétement en petits prismes aplatis. L'acide acétique le dissout facilement et le laisse cristalliser sans altération.

Mélilotate d'argent, $C^{18}H^{9}AgO^{6}$. — Précipité caillebotté blanc, très-impressionnable à la lumière, un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles soyeuses presque toujours colorées en gris.

Les sels mercureux et mercuriques donnent avec l'acide mélilotique des précipités cristallins blancs qui ne se forment que lentement avec des liqueurs étendues.

L'éther mélilotique peut s'obtenir par l'action de l'iodure d'éthyle sur le mélilotate d'argent. La réaction a lieu très-facilement au bain-marie; comme le sel d'argent renferme de l'eau, l'éther formé se dépose à l'état oléagineux sous une couche d'eau. Si l'on veut remplacer le sel d'argent par le sel de plomb, il faut opérer dans des tubes scellés. L'éthérification se fait très-facilement en saturant d'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide mélilotique et en faisant bouillir. Après le refroidissement, on ajoute de l'alcool et on lave le liquide séparé, d'abord à la soude, puis à l'eau; on le redissout dans l'alcool et l'on évapore à consistance sirupeuse. Le résidu cristallise à une basse température; on exprime ces cristaux et on les fait cristalliser de nouveau.

Le mélilotate d'éthyle cristallise de sa solution éthérée en gros prismes incolores, rhomboïdaux obliques. Il est doué d'une légère odeur de cannelle et émet, lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, des vapeurs très-irritantes. Il fond à 34 degrés et bout sans décomposition à 273 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout très-bien dans l'alcool et l'éther; l'eau bouillante en dissout aussi une petite quantité. La composition de cet éther est représentée par

$$C^{16}H^{9}(C^{4}H^{5})O^{6} \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^{18}H^{8}\overset{h}{O}{}^{2} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

La potasse le décompose rapidement.

Acide bibromomélilotique. — Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome à de l'acide mélilotique sec, le mélange devient d'abord pâteux, puis de nouveau solide, en même temps qu'il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique. Le produit de la réaction, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool faible et bouillant, s'en sépare par le refroidissement en aiguilles incolores, brillantes et transparentes. C'est le dérivé bibromé $C^{18}H^{8}Br^{2}O^{6}$. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par le refroidissement; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 115 degrés et distille sans altération.

Son sel de baryum, $C^{9}H^{7}Br^{2}BaO^{6} + 5H^{2}O$, est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud; sa réaction est alcaline; il cristallise en aiguilles soyeuses, qui perdent leur eau à 100 degrés.

Acide binitromélilotique. — L'acide azotique d'une densité de 1,2 dissout l'acide mélilotique avec une coloration rouge, sans qu'il y ait production de vapeurs nitreuses; par un repos prolongé, la solution laisse déposer des cristaux rougeâtres. Si l'on fait bouillir l'acide mélilotique avec de l'acide azotique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs nitreuses et que la solution soit devenue jaune, de rouge qu'elle était d'abord, on obtient par le refroidissement des cristaux jaune pâle mélangés de cristaux incolores. L'acide fumant opère cette transformation même à froid. La première méthode fournit un produit plus abondant, mais moins pur; dans la seconde, il se forme plus ou moins d'acide oxalique. On purifie les cristaux en les dissolvant de nouveau dans l'eau, puis dans l'alcool. Les analyses de l'auteur s'accordent avec la formule $C^{18}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{6}$; seulement la quantité de carbone trouvée était toujours trop forte, ce qui tient sans doute à la présence d'une petite quantité d'acide mononitré. Son sel de baryum correspond à la formule

$$C^{18}H^{6}Ba^{2}(AzO^{4})^{2}O^{6} + 2HO.$$

Le sel d'argent $C^{18}H^{6}Ag^{2}(AzO^{4})^{2}O^{6}$, qui exige 45,9 pour 100 d'argent n'en a donné que 42 et 43,2 pour 100.

L'acide binitromélilotique est peu soluble à froid, plus soluble

à chaud. Il se dépose en aiguilles par le refroidissement; il se sépare de l'alcool bouillant en cristaux brillants, qui paraissent être des prismes rhomboïdaux droits. Ces cristaux sont jaune de miel. L'acide nitromélilotique est doué d'un pouvoir colorant considérable, rappelant celui de l'acide picrique. Sa saveur est astringente, puis amère. Il se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune-rougeâtre. Il fond à 155 degrés et ne détone pas par la chaleur; on peut le sublimer entre deux verres de montre. Les nitromélilotates sont jaunes, peu solubles et cristallins.

Amide mélilotique. — L'anhydride mélilotique se dissout à froid dans l'ammoniaque concentrée, et cette solution abandonne par l'évaporation de fines aiguilles soyeuses d'amide mélilotique; celle-ci se forme aussi par l'action de l'ammoniaque sur l'éther mélilotique. L'amide mélilotique est peu soluble à froid, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 70 degrés et se dédouble à une température plus élevée en anhydride et ammoniaque. Les alcalis et les acides la décomposent facilement. Le chlorure ferrique colore ses solutions en bleu indigo. L'analyse de l'acide mélilotique conduit à la formule

$$C^{18}H^{11}AzO^{4} = \left.\begin{matrix} (C^{18}H^{8}O^{2})''^{h} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^{2} \\ Az \end{matrix}$$

Formation artificielle de l'acide mélilotique avec la coumarine. — La composition de l'acide mélilotique pourrait faire supposer qu'il dérive de la coumarine par fixation de 2 équivalents d'eau, puis de 2 équivalents d'hydrogène :

$$C^{18}H^{6}O^{4} + 2HO + 2H = C^{18}H^{10}O^{6}.$$

C'est en partant de cette idée que l'auteur a fait agir l'hydrogène naissant sur la coumarine. Celle-ci n'est pas modifiée par l'action de l'amalgame de sodium sur sa dissolution dans la potasse; mais en opérant à 40-60 degrés sur de la coumarine en présence de beaucoup d'eau additionnée d'un peu d'alcool pour faciliter sa dissolution, la transformation de la coumarine en acide mélilotique se fait peu à peu; il ne faut ajouter l'amalgame que peu à peu, à mesure que la réaction alcaline, qui s'établit d'abord, disparaît. Lorsque toute la coumarine a disparu, on

acidule la liqueur d'acide acétique et l'on concentre au bain-marie; il se sépare d'abord un peu de coumarine non modifiée, et la solution étant additionnée d'acétate de plomb donne un précipité cristallin de mélilotate de plomb. L'auteur admet donc que dans la plante la coumarine se transforme d'abord en acide coumarique, puis celui-ci en acide hydrocoumarique ou acide mélilotique. De fait, l'auteur a constaté qu'il se forme de l'acide coumarique pendant l'action de l'amalgame de sodium sur la coumarine.

Sur l'acide toluolsulfureux; par MM. Robert Otto et Oscar de Gruber (1).

I. *Préparation et propriétés de l'acide toluolsulfureux.* — Cet acide s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure toluénylsulfureux dissous dans de l'éther exempt d'eau et d'alcool, ou dans de la benzine :

$$C^7H^7ClSO^2 + Na^2 = C^7H^7NaSO^2 + NaCl.$$

L'action est terminée lorsque le mélange salin se dissout entièrement dans l'eau; on dissout alors le tout dans ce liquide et l'on décompose le produit par l'acide chlorhydrique; celui-ci déplace l'acide toluolsulfureux, qui se sépare en bouillie cristalline. Il faut, autant que possible, éviter l'action de l'oxygène. L'acide toluolsulfureux est tout à fait pur après deux cristallisations dans l'eau. Indépendamment de cet acide, il se forme, quand on opère sur une solution éthérée, un composé cristallisable en beaux prismes rhomboïdaux aigus ayant pour composition $C^9H^{10}SO^2$. On observe un fait analogue dans la préparation de l'acide benzolsulfureux; dans ce cas on obtient le composé $C^8H^8SO^2$, qui est oléagineux. Ces produits secondaires sont insolubles dans l'eau. L'auteur les considère comme du sulféthylène-phénylène :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4\\SO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}C^7H^6\\SO^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}.$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 92 (nouvelle série, t. LXVI); avril 1867.

L'analyse de l'acide toluolsulfureux cristallisé, séché dans le vide, en présence d'acide sulfurique et d'une solution alcaline d'acide pyrogallique, a conduit à la formule

$$G^7H^8SO^2.$$

L'acide toluolsulfureux, ou hydrure de sulfotoluényle, cristallise en tables nacrées rhomboïdales, incolores, et d'un aspect gras; lorsqu'il s'est déposé d'une solution aqueuse étendue, il forme quelquefois de longues aiguilles rayonnant autour d'un centre. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante, qui répand alors une odeur aromatique et ozonée. Il fond à 85 degrés et se décompose au-dessus de 100 degrés.

II. *Action de l'oxygène.* — L'acide toluolsulfureux se conserve bien dans l'oxygène sec, mais dans l'oxygène humide il absorbe ce gaz en même temps que de l'eau, pour se transformer en *acide toluolsulfurique* $G^7H^8SO^3$, fusible à 104-105 degrés, et dont le sel de sodium $G^7H^7NaSO^3 + H^2O$ cristallise en lamelles nacrées.

III. *Toluolsulfites.* — Les sels alcalins sont solubles dans l'eau, et cristallisables dans l'alcool absolu. Le *sel de calcium* $G^{14}H^{14}CaS^2O^4 + 4H^2O$ se sépare de sa solution en lamelles incolores. Le *sel de baryum* $G^{14}H^{14}BaS^2O^4$ forme des lamelles flexibles, insolubles dans l'eau froide et qui ne sont pas mouillées par l'eau. Le *sel d'argent* $G^7H^7AgSO^2$ forme un précipité blanc soluble dans beaucoup d'eau bouillante, d'où il se sépare en lamelles irisées. La plupart des solutions métalliques donnent des précipités dans la solution des toluolsulfites.

Le *toluolsulfite d'éthyle* est un liquide soluble dans l'éther, décomposable par la distillation. Il se forme lorsqu'on dissout l'acide toluolsulfureux dans de l'alcool chaud, saturé d'acide chlorhydrique.

IV. *Action du brome.* — L'acide toluolsulfureux, en suspension dans l'eau, absorbe le brome, en se transformant en une masse friable, cristallisable dans l'éther en gros prismes rhomboïdaux : c'est le bromure de sulfotoluol $G^7H^7BrSO^2$, fusible entre 95 et 96 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine, l'éther

et l'alcool. Ce composé est bien du bromure de sulfotoluol

$$\left.\begin{array}{c} C^7H^7 \\ SO^2 \\ Br \end{array}\right\}$$

et non de l'acide bromotoluolsulfureux

$$\left.\begin{array}{r} C^7H^6Br \\ SO \\ H \end{array}\right\} O;$$

car, traité par l'ammoniaque, il donne du bromure d'ammonium et de la *sulfotoluolamide* déjà décrite par M. Jaworsky

$$\left.\begin{array}{r} C^7H^7SO^2 \\ H \\ H \end{array}\right\} Az.$$

Chauffé pendant quelque temps avec de l'alcool absolu, il donne de l'acide bromhydrique et du sulfotoluate d'éthyle fusible à 32 degrés,

$$\left.\begin{array}{c} C^7H^7 \\ SO^2 \\ C^2H^5 \end{array}\right\} O,$$

identique avec celui décrit par M. Jaworsky. Enfin, traité par la potasse concentrée, ce bromure donne du sulfotoluate $C^7H^7KSO^3$ et du bromure de potassium.

V. *Action du chlore.* — Le chlore agit comme le brome sur l'acide toluolsulfureux; il se forme du *chlorure de sulfotoluol* cristallisable dans l'éther en grandes tables rhomboïdales fusibles de 68 à 69 degrés.

VI. *Action de l'hydrogène naissant.* — L'hydrogène naissant, produit par le zinc et l'acide sulfurique, transforme l'acide toluolsulfureux en sulfhydrate de méthylbenzyle déjà obtenu par M. Mærker par l'action de l'hydrogène sur le chlorure de sulfotoluol. Sa formation a lieu suivant l'équation

$$\left.\begin{array}{c} C^7H^7 \\ SO \\ H \end{array}\right\} O + 4H = 2H^2O + \left.\begin{array}{c} C^7H^7 \\ H \end{array}\right\} S.$$

Action de l'ammoniaque sur la trichlorhydrine;
par M. O. Engler (1).

La meilleure manière de préparer la trichlorhydrine consiste à traiter d'abord, comme l'a indiqué M. Carius, la glycérine par le sous-chlorure de soufre et à faire agir le perchlorure de phosphore sur la dichlorhydrine ainsi obtenue. Le mélange de glycérine et de chlorure de soufre doit être fréquemment agité, car ces deux liquides ne se mélangent pas.

Dimonochlorallylamine. — Ce composé se forme, en même temps que du sel ammoniac, lorsqu'on chauffe pendant quelques jours, sous pression, à 130-140 degrés, la trichlorhydrine mélangée de 7 à 8 volumes d'alcool et saturée de gaz ammoniac. On sature par de l'acide chlorhydrique et on sépare le chlorhydrate de dimonochlorallylamine du sel ammoniac, en traitant le produit de l'évaporation par l'alcool absolu, qui ne dissout pas le sel ammoniac. On décompose ensuite le chlorhydrate de dimonochlorallylamine par la potasse, pour isoler la nouvelle base, qui se sépare sous forme d'un liquide oléagineux qu'on soumet à la distillation. Comme cette base éprouve une légère décomposition quand on la distille, l'auteur n'a pas pu déterminer exactement son point d'ébullition. Les analyses les plus exactes ont été données pour les portions distillant entre 185 et 195 degrés, surtout à 194 degrés. Ces analyses ont conduit à la formule

$$Az\,G^6H^9Cl^2 = Az\left\{\begin{array}{l}G^3H^4Cl\\ G^3H^4Cl\\ H\end{array}\right.$$

correspondant au produit obtenu par M. Simpson par l'action de l'ammoniaque sur le trichlorure d'allyle $AzH(G^3H^4Br)^2$. L'auteur donne à cette nouvelle base le nom de dimonochlorallylamine, pour la distinguer de la dichlorallylamine

$$AzH^2(G^3H^3Cl^2).$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 77 (nouvelle série, t. LXVI); avril 1867.

La dimonochlorallylamine est une huile peu soluble dans l'eau, plus dense que ce liquide, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Elle émet des vapeurs même à la température ordinaire. Sa solution aqueuse est assez chargée pour précipiter les sels de cuivre et d'argent.

Chlorhydrate de dimonochlorallylamine, $Az(C^3H^4Cl)^2H^2Cl$. — Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool; ce dernier l'abandonne par évaporation sous forme d'une masse cristalline formée de petites aiguilles, fusibles au-dessous de 100 degrés et déliquescentes. Le sulfate et l'oxalate sont pareillement déliquescents.

Chloroplatinate. — La solution alcoolique du sel précédent donne avec le chlorure de platine un précipité cristallin jaune, qui renferme

$$Az(C^3H^4Cl)^2H^2, PtCl^2.$$

Ce sel est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther.

Dimonochlorallyléthylamine. — Cette base se prépare en traitant, à 100 degrés en tubes clos, la base précédente avec un grand excès d'iodure d'éthyle; on la sépare ensuite par la potasse de l'iodhydrate formé. Elle a pour composition

$$Az\left\{\begin{matrix} C^3H^4Cl \\ C^3H^4Cl \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.;$$

elle possède les caractères de la dimonochlorallylamine elle-même. Son point d'ébullition paraît situé peu au-dessus de 200 degrés.

Chlorhydrate. — Ce sel ne se distingue pas par l'aspect du chlorhydrate précédent; il est notablement moins soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son chloroplatinate, qui est cristallin, renferme

$$Az(C^3H^4Cl)^2C^2H^5, HCl, PtCl^2.$$

Lorsqu'on traite la dimonochlorallyléthylamine par l'iodure d'éthyle, on obtient une masse cristalline renfermant probablement

$$Az(C^3H^4Cl)^2(C^2H^5)^2I.$$

Dans le but d'arriver à la diallylamine,

$$Az\left\{\begin{array}{l}G^3H^5\\G^3H^5,\\H\end{array}\right.$$

l'auteur a tenté l'action de l'hydrogène naissant sur la dimonochlorallylamine,

$$Az\left\{\begin{array}{l}G^3H^4Cl\\G^3H^4Cl;\\H\end{array}\right.$$

mais jusqu'à présent cette tentative est restée sans résultat.

Sur la formation des alcools de la série saturée en partant des alcools inférieurs; par M. Alf. Siersch (1).

La plupart des alcools dits de fermentation, qu'on peut considérer comme les *alcools normaux*, sont assez bien connus pour être comparés à leurs isomères; l'alcool propylique seul est peu connu, et cette lacune est d'autant plus considérable que son isomère, l'alcool isopropylique, est de tous les pseudo-alcools celui qui a été le mieux étudié. Il est difficile de se procurer l'alcool propylique de fermentation, il serait donc à désirer qu'on pût en faire la synthèse en partant des alcools méthylique et éthylique.

Il existe trois méthodes pour produire synthétiquement des alcools en partant de l'alcool méthylique. L'une d'elles repose sur l'identité établie par M. Schorlemmer entre les hydrures alcooliques et les hydrocarbures considérés pendant longtemps comme les radicaux d'alcools. Le méthyle, ou hydrure d'éthyle, préparé à l'aide de l'esprit de bois, peut être transformé en chlorure d'éthyle et celui-ci en alcool ordinaire. Mais cette méthode ne pourrait permettre d'obtenir toute la série des alcools que si l'on opérait, non-seulement sur le méthylure de méthyle, l'éthylure d'éthyle, mais aussi sur les radicaux mixtes, tels que le méthylure d'éthyle.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 111 (nouvelle série, t. LXVI); avril 1867.

Une autre méthode repose sur la transformation, découverte par M. Mendius, des cyanures alcooliques en bases amidées renfermant un atome de carbone de plus que l'alcool qui leur a donné naissance. L'identité entre l'éthylamine obtenue par le cyanure de méthyle et celle produite par l'alcool tend à montrer que l'on arriverait ainsi aux alcools normaux.

La troisième méthode, enfin, repose sur la possibilité de transformer les alcools dans les acides immédiatement supérieurs, sur la production de l'aldéhyde correspondante à cet acide, lorsqu'on calcine le sel de chaux avec du formiate de chaux (Piria, Limpricht); enfin sur l'hydrogénation des aldéhydes par l'amalgame de sodium.

L'auteur a tenté de produire l'alcool propylique normal par l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde propionique, mais il n'a pu préparer cette aldéhyde par la distillation d'un mélange de propionate et de formiate de chaux. L'acide propionique a été préparé par le cyanure d'éthyle. Environ 300 grammes de propionate de chaux pur ont été mélangés avec une quantité proportionnelle de formiate de chaux, et le mélange désséché a été soumis à la distillation par petites portions; le produit distillé pesait 170 grammes et renfermait les deux tiers de son volume d'un liquide aqueux et un tiers d'un produit oléagineux jaune, plus léger, doué de l'odeur de l'œnanthol. Ce liquide se combinait en partie au bisulfite de soude. La portion non combinée (30 grammes) bouillait entre 40 et 102 degrés, principalement vers 96-99 degrés. Aucune fraction de ce produit n'avait la composition de l'aldéhyde propionique. Les portions bouillant vers 102 degrés paraissaient formées principalement de propione. En traitant les portions entre 96 et 100 degrés par l'amalgame de sodium, l'auteur a obtenu une substance alcoolique bouillant entre 90 et 120 degrés et fournissant un iodure qui a distillé, en se décomposant, entre 105 et 140 degrés.

La portion combinée avec le bisulfite a été remise en liberté par du carbonate de potasse, deshydratée et distillée de nouveau. Le produit distillé (30 grammes environ) bouillait entre 55 et 200 degrés, et la majeure partie (10 grammes) entre 136 et 140 degrés. Les parties les plus volatiles possédaient les caractères d'une aldéhyde, mais ne présentaient pas la composition de l'aldéhyde pro-

pionique. La portion distillant vers 140 degrés avait une composition qui se rapprochait beaucoup de celle de la diéthylacétone de M. Frankland, bouillant à 137 degrés.

Il résulte de ces faits qu'il ne se forme pas d'aldéhyde propionique par la distillation du propionate et du formiate de chaux, et que cette méthode de formation des aldéhydes n'est pas générale.

Sur la constitution et la composition des acides organiques à 3 atomes de carbone; par M. Wichelhaus (1).

I. *Isomérie des acides chloropropioniques.* — L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide glycérique donne naissance à l'acide chloropropionique. Pour préparer ce dernier, on fait digérer le chloropropionate de plomb avec du perchlorure de phosphore (3 équivalents), on sépare par distillation la plus grande partie de l'oxychlorure de phosphore, et on laisse couler peu à peu de l'alcool absolu dans le résidu. On sépare par le filtre le phosphate de plomb, et on abandonne à elle-même la solution alcoolique qui renferme l'éther chloropropionique. Au bout de 24 heures on le précipite par une solution de sel marin, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau pour enlever du phosphate d'éthyle et on rectifie. On le dédouble ensuite par l'hydrate de baryte et on décompose exactement le sel de baryum par l'acide sulfurique.

On sait, d'un autre côté, que l'acide chloropropionique peut aussi être obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le lactate de calcium (Wurtz, Ulrich). On prépare d'abord l'éther chloropropionique (chlorolactique de M. Wurtz) et on en isole l'acide chloropropionique comme il vient d'être dit.

Les deux acides dérivant, l'un de l'acide lactique, le second de l'acide glycérique, sont isomériques l'un avec l'autre. Le premier, l'acide α, est liquide; c'est un sirop épais, doué d'une odeur acide rappelant celle de l'acide lactique. Son éther bout à 144 degrés. Son sel de baryum se décompose partiellement pendant

---

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXLIII, p. 1 (nouvelle série, t. LXVII), juillet 18[illegible].

l'évaporation et fournit de l'acide lactique. Le sel d'argent éprouve la même transformation avec une grande facilité.

Le second, l'acide β, est solide et cristallise en aiguilles fibreuses, groupées en aigrettes, fusibles à 65 degrés, douées d'une odeur de créosote. Son éther bout entre 150 et 160 degrés. Son sel de baryum est plus stable. L'oxyde d'argent employé en excès ne le convertit que difficilement en acide lactique. Une portion de cet oxyde est réduite; en même temps le vase se recouvre d'un miroir métallique. Le résultat de cette oxydation est un acide $C^3H^4O^4$ (1).

L'acide α-chloropropionique, bouilli avec un excès d'oxyde d'argent, donne, comme produit d'oxydation, de l'acétate d'argent.

Pour se rendre compte de l'isomérie de ces deux acides, il suffit de développer la formule de l'acide propionique

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO.OH.$$

On ne conçoit pas l'existence d'un isomère de l'acide propionique, mais bien d'acides chloropropioniques, savoir :

$$CH^3\text{-}CHCl\text{-}CO.OH \quad \text{et} \quad CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CO.OH.$$

La première formule est sans doute celle de l'acide α-chloropropionique, préparé avec l'acide lactique et capable de régénérer cet acide; l'acide bromopropionique correspondant s'obtient directement par l'action du brome sur l'acide propionique (Buff).

La seconde formule appartient à l'acide β-chloropropionique dérivé de l'acide glycérique. Le chlore y est plus fortement combiné, comme il arrive toujours lorsqu'il est contenu dans un groupe dans lequel le carbone est uni par une seule affinité.

II. *Nouvel acide*, $C^3H^4O^4$. — Il se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide β-chloropropionique avec un grand excès d'oxyde d'argent. Le sel d'argent ainsi obtenu cristallise en aiguilles brillantes, groupées en aigrettes. Il renferme $C^3H^3AgO^4$.

La formule de ce sel s'explique à l'aide de l'équation sui-

---

(1) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

vante :

$$C^3H^5ClO^2 + 3Ag^2O = C^3H^3AgO^4 + AgCl + 2Ag^2 + H^2O.$$

La formule $C^3H^4O^4$ est aussi celle de l'acide malonique, mais ce dernier est bibasique. Le nouvel acide, qu'on peut nommer carbacétoxylique, est monobasique. Leur isomérie s'explique à l'aide des formules suivantes :

$CH^2.OH\text{-}CO\text{-}CO\text{-}OH$	$CO.OH\text{-}CH^2\text{-}CO.OH$
Acide carbacétoxylique.	Acide malonique.

L'acide carbacétoxylique, séparé par l'hydrogène sulfuré du sel d'argent et enlevé par l'éther à la solution aqueuse, reste après l'évaporation de l'éther sous forme d'un sirop épais, très-soluble dans l'eau, possédant l'odeur des acides gras inférieurs et faiblement coloré en jaune. Ses sels cristallisent généralement bien; il en est ainsi du sel d'argent. Le sel de baryum forme des croûtes mamelonnées, le sel de zinc des lamelles brillantes, le sel de plomb des croûtes.

III. *Action du brome sur l'acide lactique et sur l'acide glycérique.* — Le brome réagit sur l'acide lactique dissous dans l'éther. Si l'on emploie 2 équivalents de brome pour 1 équivalent d'acide lactique, la réaction, qui a besoin d'être modérée d'abord, se termine lorsqu'on chauffe finalement au bain-marie. Il se dégage des torrents d'acide bromhydrique. Par le refroidissement il se dépose quelques cristaux. L'eau précipite de la liqueur une huile épaisse, qui se prend elle-même en cristaux au bout de quelque temps.

Ce corps est neutre et renferme beaucoup de brome. Il est très-soluble dans l'éther, qui le laisse déposer en magnifiques prismes rhomboïdaux blancs. Il fond de 83 à 85 degrés, et se solidifie de nouveau vers 70 degrés. Son odeur est agréable et aromatique. Il renferme du carbone, de l'hydrogène, du brome et de l'oxygène, les trois premiers dans les rapports $C^{1,5}H^{1,3}Br^{0,85}$. Sa formule n'a pas été établie.

Ce corps bromé n'a pas pu être converti en acide glycérique sous l'influence de l'oxyde ou de l'acétate d'argent. Il se forme dans cette réaction du bromure d'argent, une substance neutre, et l'acide lactique est régénéré. Lorsqu'on chauffe l'acide glycérique

avec 2 équivalents de brome et un peu d'éther à 100 degrés, le brome disparaît; mais ce n'est point de l'acide bromhydrique qui se dégage, c'est du gaz carbonique. Ainsi l'acide glycérique est détruit dans cette réaction.

IV. *Constitution de l'acide pyroracémique.* — L'acide pyroracémique ou pyruvique $C^3H^4O^3$ a été envisagé par M. Kolbe comme l'acide oxyacrylique. M. Debus, qui l'a converti en acide lactique, le considère comme un homologue de l'acide glyoxalique. M. Kekulé admet que c'est de l'acide propionique $C^3H^6O^2$ dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 atome d'oxygène.

Voulant attaquer cette question de la constitution de l'acide pyruvique, l'auteur l'a traité par le perchlorure de phosphore, dans l'espoir que l'action de l'eau sur le chlorure obtenu déciderait la question de savoir si cet acide renferme des HO alcooliques. On sait que le chlore substitué à de tels hydroxyles résiste à l'action de l'eau.

De l'acide pyruvique bouillant de 165 à 170 degrés a été mêlé peu à peu avec un excès de perchlorure de phosphore; la liqueur renfermant l'oxychlorure formé a été chauffée pendant quelque temps; puis le produit liquide a été introduit dans une grande quantité d'eau. La solution aqueuse ayant été agitée avec de l'éther, celui-ci lui a enlevé l'acide organique, qui est resté sous forme d'un sirop jaunâtre après l'évaporation de l'éther. Ce corps sirupeux n'était autre chose que de l'acide pyruvique; car il a donné un sel d'argent identique avec le pyruvate ordinaire.

L'acide pyruvique fournit donc sous l'influence du perchlorure de phosphore un chlorure normal, avec lequel l'eau régénère l'acide primitif. Il ne renferme donc pas d'oxhydryle alcoolique, et si l'on considère qu'en fixant H^2 il se convertit en acide lactique, on peut lui attribuer la constitution exprimée par la formule suivante :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CO.OH$$

qui est bien celle d'un acide propionique

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO.OH$$

dans lequel l'atome de carbone intermédiaire serait uni à O remplaçant H^2.

Sa transformation en l'acide lactique serait analogue à la transformation de l'acétone en alcool isopropylique

$$\underbrace{CH^3\text{-}CO\text{-}CO.OH}_{\text{Acide pyruvique.}} + H^2 = \underbrace{CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CO.OH}_{\text{Acide lactique.}}$$

$$\underbrace{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3}_{\text{Acétone.}} + H^2 = \underbrace{CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CH^3}_{\text{Alcool isopropylique.}}$$

En terminant, l'auteur discute la constitution d'un certain nombre d'acides à 3 atomes de carbone. Il donne pour ces acides les formules suivantes :

CH^2 ‖ CH $CO.OH$ Acide acrylique.	CH^3 CH^2 $CO.OH$ Acide propionique.	$CH^2.OH$ CH^2 $CO.OH$ Acide sarkolactique.	$CO.OH$ CH^2 $CO.OH$ Acide malonique.
	CH^3 $CH.OH$ $CO.OH$ Acide lactique.	$CH^2.OH$ $CH.OH$ $CO.OH$ Acide glycérique.	$CO.OH$ CH OH $CO.OH$ Acide tartronique.
	CH^3 CO $CO.OH$ Acide pyruvique.	$CH^2.OH$ CO $CO.OH$ Acide carbacétoxylique.	$CO.OH$ CO $CO.OH$ Acide mésoxalique.

Sur l'acide oxyphénylène-disulfonique; par M. C. Weinhold (1).

Cet acide se forme en même temps que l'acide phénylsulfurique lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'acide phénique. Les deux acides se séparent lorsqu'on neutralise le mélange par le carbonate de plomb. Le nouvel acide forme avec l'oxyde de plomb un sel basique peu soluble.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 58 (nouvelle série, XVII); juillet 1867.

Conformément aux idées de M. Kolbe, l'auteur exprime par les formules suivantes les relations qui existent entre ces acides « sulfoniques » et les acides « carboniques » correspondants.

$$2\,HO.(C^4H^4)''\begin{bmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{bmatrix}O^2,\qquad 2\,HO.(C^4H^4O^2)''\begin{bmatrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{bmatrix}O^2\ (1),$$

Acide succinique. Acide malique.

$$2\,HO.(C^{12}H^4)''\begin{bmatrix}S^2O^4\\S^2O^4\end{bmatrix}O^2,\qquad 2\,HO.(C^{12}H^4O^2)''\begin{bmatrix}S^2O^4\\S^2O^4\end{bmatrix}O^2.$$

Acide phenylène-disulfonique. Acide oxyphenylène-disulfonique.

Pour préparer l'acide oxyphénylène-disulfonique, on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur de l'acide phénique cristallisé et refroidi à la glace. On chauffe la masse obtenue au bain-marie pendant deux heures, on l'étend ensuite avec de l'eau, et on commence par enlever l'excès d'acide sulfurique, après avoir séparé le sulfate de plomb; on filtre, on sature la liqueur à chaud par le carbonate de plomb et on filtre rapidement. Pendant le refroidissement de la liqueur filtrée, l'oxyphénylène-disulfonate de plomb se sépare en sel acide soluble et en sel basique insoluble. Ce dernier se dépose en écailles; la liqueur acide qu'on en sépare fournit, après une nouvelle neutralisation par le carbonate de plomb, une nouvelle cristallisation de sel basique.

L'acide oxyphénylène-disulfonique, séparé du sel de plomb par l'acide sulfurique, reste après l'évaporation sous forme d'un sirop qui laisse déposer au bout de quelques semaines des cristaux soyeux groupés en étoiles, déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffés, ils fondent et se décomposent au-dessus de 100 degrés en acide sulfurique, en émettant l'odeur du phénol. Le nouvel acide est bibasique; ses sels sont solubles, à l'exception du sel de plomb basique.

L'auteur a analysé les sels suivants :

Sel de potasse, prismes rhomboïdaux obliques, incolores, renfermant HO, qu'ils perdent au-dessus de 100 degrés.

Sel de baryte, prismes rhomboïdaux obliques brillants, renfermant 8 HO, qu'ils ne perdent complètement qu'à 225 degrés; insoluble dans l'alcool.

---

(1) C = 6; H = 1; O = 8.

Sel de plomb basique,

$$2\,PbO.(C^{12}H^4O^2)'' \begin{bmatrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \end{bmatrix} O^2 + PbO + 5HO,$$

écailles nacrées qui perdent leur eau à 125 degrés.

On sait que M. Kekulé a décrit récemment un acide phénol-disulfurique qui présente la même composition que l'acide qui vient d'être décrit et dont le sel de baryte renferme pareillement 8 HO, qu'il perd, d'après M. Kekulé, à 160 degrés. M. Kolbe mentionne ces faits en laissant indécise la question de savoir si les deux acides sont identiques, et en faisant remarquer que le travail de M. Weinhold a été présenté en juillet 1866 à la Faculté de Philosophie de Leipzig.

Sur l'acide éthersulfureux isomérique avec l'acide éthylsulfurique; par M. R. Warlitz (1).

Pour préparer le sulfite d'éthyle, l'auteur introduit 500 grammes de sous-chlorure de soufre dans une cornue tubulée, munie d'un réfrigérant de Liebig ascendant, et après avoir chauffé à 60 degrés, il y fait arriver, par un mince filet, 180 grammes d'alcool absolu. Il se dépose du soufre, et lorsque les dernières portions de l'alcool ont été ajoutées, ce dépôt cesse et la liqueur ne possède plus qu'une légère odeur de chlorure de soufre. On la maintient pendant une heure encore à 60 degrés, puis on distille. A 150 degrés, la liqueur commence à brunir et il passe du sulfite d'éthyle renfermant une petite quantité de chlorure de soufre. Pour enlever ce dernier, on ajoute de l'alcool absolu, on abandonne la liqueur pendant quelque temps à elle-même, puis on distille. Ce qui passe à 150 degrés est du sulfite d'éthyle pur. Pour convertir ce corps en acide éthersulfureux, on y ajoute à froid une quantité calculée de potasse caustique pure, dissoute dans cinq fois son poids d'eau. On commence par refroidir le mélange à zéro, puis on l'agite pendant quelques jours à la température ordinaire, jusqu'à ce que la couche éthérée de sulfite d'éthyle ait disparu. On la sature alors par l'acide carbonique et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 72 (nouvelle série, t. LXVII); juillet 1867.

on l'évapore, dans le vide, à siccité. Après avoir épuisé le résidu avec de l'alcool à 90 degrés, on évapore à siccité la solution alcoolique, et on fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Le rendement est peu considérable, car la décomposition du sulfite d'éthyle par la potasse donne lieu, même à froid, à la formation d'une quantité notable de sulfite de potasse.

L'éthersulfite de potasse,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ KO \end{matrix}\right\} S^2O^4,$$

isomère avec l'éthyl-sulfate $C^4H^5[S^2O^4]\,O.KO$, est soluble dans l'eau et dans l'alcool à 90 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool absolu, même à chaud. Il se sépare, par le refroidissement, de la solution alcoolique saturée à chaud en écailles fines soyeuses. Récemment préparé, il est parfaitement inodore, mais au bout de quelque temps, il commence à répandre l'odeur du sulfure d'éthyle et la liqueur renferme ensuite un sulfate.

Chauffé dans un tube, l'éthersulfite se charbonne beaucoup plus aisément que son isomère. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, à une température où l'éthylsulfate se maintient inaltéré, il se trouble en laissant déposer des gouttes oléagineuses et en répandant une odeur de mercaptan.

Les réactions de ce corps montrent ce qu'est l'éthersulfite de potasse, analogue à l'éthersulfate ou à l'étheroxalate (2).

---

(1) Par éthylsulfate, l'auteur n'entend pas le sulfovinate, mais le sel communément nommé *éthylsulfite*, et qui résulte de l'oxydation du sulfhydrate d'éthyle. M. Kolbe envisage cet éthylsulfite comme dérivant de l'acide sulfurique

$$\left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\} [S^2O^4]\,O^2, \text{ acide sulfurique.}$$

$$HO.(C^4H^5)[S^2O^4]\,O, \text{ acide éthylsulfurique.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} [S^2O^4], \text{ acide éthersulfureux ou oxyéthylsulfureux.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} [S^2O^4]\,O^2, \left\{\begin{matrix} \text{acide oxyéthylsulfurique (sulfonique)} \\ \text{ou alkylsulfurique.} \end{matrix}\right.$$

(2) Il eût été intéressant d'étudier l'action de la potasse bouillante sur ce sel. Si l'hypothèse énoncée sur sa constitution est vraie, il doit donner du sulfite et de l'alcool, dans des conditions où son isomère résiste. L'isomérie entre les deux sels me paraît pouvoir être expliquée facilement à

Sur la composition des feuilles de mûrier dans ses rapports avec la maladie des vers à soie; par M. E. Reichenbach (1).

M. Liebig a émis l'opinion que la maladie des vers à soie était due principalement à cette circonstance, que les feuilles du mûrier ne renferment pas, en proportions convenables, les éléments nécessaires à la nutrition de l'animal. L'auteur a entrepris un certain nombre d'analyses destinées à soumettre cette opinion à un contrôle expérimental.

Les feuilles de mûrier qui ont été analysées par lui provenaient de la récolte de 1866 et de quatre pays différents, savoir : d'Italie, de France, du Japon et de la Chine.

Les feuilles de provenance italienne avaient été tirées de Verolanova, dans la province de Brescia, et de Tortona, en Piémont. Les premières étaient jeunes, vigoureuses, vertes et pleines de suc, d'une longueur moyenne de 12 centimètres, sur une largeur de 9c,5; les secondes, fortes, mûres, d'un vert foncé, pas très-grandes; longueur moyenne 10 centimètres, largeur 8.

Les feuilles françaises avaient été cueillies à Alais. Elles étaient grandes, mûres, d'une longueur de 15 centimètres sur une largeur de 12 centimètres.

Les feuilles du Japon étaient longues, étroites, d'aspect vigoureux, très-développées. Longueur moyenne 13 centimètres, largeur 7 centimètres.

Les feuilles de provenance chinoise étaient très-grandes, d'un jaune verdâtre, fortes et fermes. Une feuille, et non la plus grande, mesurait 17 centimètres sur une largeur de 13c,5.

Ces feuilles ont présenté la composition suivante :

---

l'aide des formules suivantes qui indiquent les rapports entre les atomes :

$$HO\text{-}\overset{''}{S}\text{-}O\text{-}OH.$$

Acide sulfureux.

$$C^2H^5O\text{-}\overset{''}{S}\text{-}O\text{-}OC^2H^5.$$

Sulfite d'éthyle.

$$C^2H^5O\text{-}\overset{''}{S}\text{-}O\text{-}OH.$$

Acide éthylsulfureux (produit d'oxydation du mercaptan).

$$HO\text{-}\overset{''}{S}\text{-}O\text{-}OC^2H^5.$$

Acide éthersulfureux.

Cette nomenclature, particulière à l'auteur, peut donner lieu à des méprises. En effet, le nom d'acide éthylsulfurique est appliqué par tous les chimistes, à l'exception de M. Kolbe, à l'acide sulfovinique. A. W.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 83 (nouvelle série, *t. LXVII*); juillet 1867.

Tableau I.

DÉSIGNATION DE L'ESPÈCE.	100 PARTIES le feuilles sèches renferment		100 PARTIES DE CENDRES RENFERMENT										
	Az	Cendres	KO	Na O	Ca O	Mg O	Ph O^5	Si O^3	SO^3	CO^2	Fe^2O^3	Cl	Cl Na
Japon, n° I.	3,23	12,59	22,38	1,76	28,28	5,48	5,96	30,65	1,65	6,17	0,72	1,55	2,54
Japon, n° II.	3,36	13,58	23,04	1,23	28,23	5,36	5,15	31,06	1,94	4,46	0,81	1,73	2,85
Chine.	3,13	13,53	22,74	0,52	26,59	7,29	4,68	33,56	1,48	3,89	0,86	2,84	2,67
Piémont (Tortona), n° I.	2,34	14,17	21,55	0,77	31,91	3,31	3,54	29,75	1,59	11,42	0,98	0,86	1,40
Id. n° II	2,34	14,45	14,76	1,45	32,12	3,19	3,14	33,64	1,71	10,58	0,83	1,12	1,83
Id. n° III	2,49	14,67	14,99	0,71	32,99	2,79	3,94	32,31	1,43	8,43	1,75	0,91	1,49
Alais.	2,38	11,96	23,65	2,35	34,48	3,75	4,46	17,28	2,11	14,77	0,92	1,29	2,11
Brescia.	3,36	11,34	22,26	1,24	28,94	5,70	7,26	24,26	2,74	6,21	0,80	1,29	2,11

Tableau II.

DÉSIGNATION DE L'ESPÈCE.	100 PARTIES le feuilles sèches renferment, cendres exemptes de CO^2	100 PARTIES DE CENDRES EXEMPTES DE CO^2 RENFERMENT									
		KO	Na O	Ca O	Mg O	Ph O^5	Si O^3	SO^3	Fe^2O^3	Cl	Cl Na
Japon, n° I.	11,81	23,85	1,87	30,13	5,84	6,35	32,66	1,75	0,76	1,65	2,71
Japon, n° II.	12,97	24,11	1,28	29,54	5,61	5,39	33,24	2,03	0,84	1,81	2,99
Chine.	13,01	23,66	0,54	27,66	7,58	4,86	34,91	1,53	0,89	2,95	4,86
Piémont (Tortona), n° I.	12,65	24,10	0,86	36,02	3,96	3,99	33,58	1,79	1,10	0,97	1,59
Id. n° II.	12,95	16,50	1,62	35,92	3,56	3,51	37,62	1,91	0,92	1,25	2,05
Id. n° III.	13,43	16,39	0,77	36,02	3,04	4,30	35,27	1,56	1,91	0,99	1,63
Alais.	10,19	27,74	2,75	40,45	4,39	5,23	20,27	2,47	1,08	1,51	2,48
Brescia.	10,63	23,73	1,32	30,85	6,07	7,74	25,86	2,92	0,85	1,37	2,25

Si l'on calcule, d'après ces résultats, les proportions d'azote, de matières protéiques, de cendres exemptes d'acide carbonique et de substances minérales diverses contenues dans 1000 parties de feuilles, on arrive aux indications suivantes :

Tableau III.

EN 1000 PARTIES de feuilles sèches, les vers à soie ont mangé	Az	PROTÉINE.	CENDRES exemptes de CO^2.	KO	Ca O	Mg O	Ph O^5	Si O^2	Cl Na
Au Japon.	32,3	201	125,9	30,02	37,93	7,35	7,99	41,11	3,41
Au Japon.	33,6	210	135,8	32,74	40,11	7,61	7,31	45,13	4,06
En Chine.	31,3	195	135,3	32,01	37,42	10,25	6,57	47,23	6,57
En Piémont, n° I. .	23,4	146	141,7	34,14	51,04	5,61	5,65	47,58	2,25
Id. n° II.	23,4	146	144,5	23,84	51,90	5,14	5,07	54,36	2,96
Id. n° III.	24,9	155	146,7	24,04	52,84	4,45	6,30	51,74	2,39
A Alais.	23,8	148	119,6	33,17	48,37	5,25	6,25	24,24	2,96
A Brescia.	33,6	210	113,3	26,90	34,98	6,88	8,77	29,32	2,55

Le résultat le plus saillant de ces analyses est une différence notable dans les proportions d'azote, et par conséquent de matière protéique, qui sont contenues d'une part dans les feuilles japonaises et chinoises, de l'autre dans les feuilles italiennes et françaises, les premières étant de beaucoup les plus riches en azote. A cet égard, les feuilles provenant de Brescia faisaient seules exception. A cette différence essentielle dans la composition des feuilles de mûrier, en correspond une autre à laquelle on peut attacher la même importance, et qui marche dans le même sens. La proportion d'acide phosphorique et de magnésie est notablement plus élevée dans les feuilles asiatiques que dans les feuilles françaises et italiennes, celles de Brescia étant encore exceptées. Cette exception paraît tenir à cette circonstance que les feuilles de Brescia avaient été récoltées dans la première période de leur développement : elles présentaient à ce moment la même composition que les feuilles de Chine arrivées à maturité.

La comparaison des nombres inscrits dans les tableaux précédents autorise donc cette conclusion : que la composition des feuilles du mûrier provenant de France et d'Italie est autre que

celle des feuilles du Japon et de la Chine. La qualité des premières convient peu à l'alimentation des races de vers d'origine chinoise et japonaise, lesquels, habitués à une nourriture plus substantielle, ne trouvent pas dans celle qui leur est offerte dans nos pays les qualités qui seraient nécessaires pour la procréation d'une race vigoureuse : de là vient que la seconde ou la troisième génération est vouée à la maladie.

Sur l'absorption et la séparation dialytique des gaz par les membranes colloïdales; par M. Th. Graham (1).

I. — Influence d'une paroi de caoutchouc.

Pour que la séparation d'un mélange gazeux par une paroi poreuse puisse se faire en quantité notable, il faut que les gaz qui le composent soient très-différents par leur densité; c'est pourquoi l'atmolyse de l'air (c'est le nom que l'auteur donne à cette séparation) n'est que très-faible.

A proprement parler, il ne peut y avoir de dialyse de gaz à travers des membranes colloïdales, car celles-ci ne renferment pas de canaux propres à leur donner passage. Mais il est à remarquer que par suite de leur absorption par l'eau ou par les membranes colloïdales, les gaz prennent l'état liquide et deviennent accessibles à la diffusion sous cette forme.

Dès 1831 déjà, Mitchell de Philadelphie remarqua que les parois minces d'un ballon en caoutchouc rempli d'hydrogène livrent passage peu à peu à ce gaz, le ballon diminuant de volume. Ce phénomène est encore plus marqué avec l'acide carbonique et avec d'autres gaz. Ceux-ci traversent la membrane de caoutchouc avec différentes vitesses, *lorsqu'il se trouve de l'air de l'autre côté de la membrane*. D'après Mitchell, ces gaz se rangent dans l'ordre suivant, par rapport à leur rapidité de diffusion à travers le caoutchouc : ammoniaque, hydrogène sulfuré, cyanogène, acide carbonique, protoxyde d'azote, hydrogène arsénié, gaz oléfiant, hydrogène, oxygène, oxyde de carbone, et enfin azote. Il est à

(1) *Philosophical Transactions*, 1866. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplém. V, I, 1867.

remarquer que les plus diffusibles sont les plus liquéfiables et les plus solubles dans l'eau. Il ne faut pas perdre de vue que dans tout passage d'un gaz à travers une membrane colloïdale, ses fonctions de gaz sont complétement suspendues; c'est ce qui avait échappé à Mitchell et à M. Draper, qui a poursuivi les mêmes expériences.

Mitchell avait trouvé que le caoutchouc augmente de volume en absorbant les gaz; l'auteur n'a rien remarqué de semblable.

Le diffusiomètre dont s'est servi M. Graham pour observer le passage des gaz à travers une membrane de caoutchouc, consiste en un tube de 22 millimètres de diamètre et de 1 mètre de longueur, ouvert à un bout et fermé à sa partie supérieure par une plaque de stuc en gypse recouverte d'une membrane de caoutchouc : le gypse, à cause de sa porosité, n'a pas d'influence sur les phénomènes. Si l'on remplit ce tube de mercure et qu'on le renverse sur un bain de mercure, il s'y fait un vide barométrique; mais l'air rentre peu à peu par la membrane et déprime la colonne de mercure. Pour observer la rentrée d'autres gaz, on recouvre le haut du tube d'une coiffe de caoutchouc munie de deux tubes latéraux ; le gaz arrivant par l'un des tubes peut ressortir par l'autre, et forme ainsi une atmosphère gazeuse au-dessus de la plaque de diffusion. De tous les gaz, l'azote est celui qui traverse le plus lentement le caoutchouc ; en représentant par 1 la vitesse avec laquelle il la traverse, la vitesse des autres gaz est représentée par :

	Vitesse.
Azote	1
Oxyde de carbone	1,113
Air atmosphérique	1,149
Gaz des marais	2,148
Oxygène	2,556
Hydrogène	5,500
Acide carbonique	13,585

Il ne faut pas confondre ces chiffres avec les coefficients de diffusion des gaz. Dans le cas présent, ici il y a une sorte d'affinité en jeu entre le caoutchouc et le gaz, analogue à celle qui existe entre un corps soluble et son dissolvant. Lorsque le caoutchouc est saturé de gaz liquéfié, celui-ci rencontrant un espace

vide, ou, ce qui revient au même, un gaz différent, reprend l'état gazeux.

Le passage des gaz à travers le caoutchouc s'observe très-bien à l'aide de petits ballons de caoutchouc; lorsque ceux-ci sont remplis d'acide carbonique ou d'hydrogène, ils perdent rapidement du gaz, qui est en partie remplacé par de l'air, et ils diminuent de volume. Le contraire a lieu si le ballon est rempli d'azote; dans ce cas, l'oxygène rentrant plus vite que l'azote ne sort, le volume du ballon va en augmentant.

Un ballon de 132 millimètres de diamètre, rempli d'azote, se dilate après vingt-quatre heures à 136 millimètres. Un ballon de 150 millimètres, rempli d'oxygène, tombe dans le même temps à 113 millimètres.

Lorsqu'on introduit de l'hydrogène dans le diffusiomètre, dont la partie supérieure est recouverte d'une mince lame de caoutchouc, le volume du gaz diminue lentement; mais la diminution de volume est plus forte finalement que le comporterait la diffusibilité de l'hydrogène comme gaz. Le caoutchouc agit donc tout autrement que les parois poreuses; sa texture paraît le rendre tout à fait impropre à laisser passer mécaniquement le gaz, à la façon d'une mince couche de liquide, même sur une épaisseur que l'auteur évalue à $\frac{1}{76}$ de millimètre. Il en est tout autrement des plaques de graphite, du papier, des poteries, et même de la gutta-percha, dont la porosité est très-prononcée.

La chaleur exerce une grande influence sur la perméabilité du caoutchouc, et cette influence paraît être complexe. Une augmentation de chaleur éloigne le gaz de son point de liquéfaction et le rend moins absorbable par la substance colloïdale, tandis que d'un autre côté le caoutchouc se rapproche plus de l'état liquide et acquiert des propriétés dissolvantes plus marquées; la résultante de ces deux effets est d'augmenter le passage des gaz. Ainsi :

A 4 degrés,	en une minute,	un mètre carré	laisse passer	$0^{cc},56$	d'air,
A 14 degrés,	»	»	»	2,25	»
A 60 degrés,	»	»	»	6,63	»

les volumes de gaz étant ramenés aux mêmes conditions de température et de pression.

La faculté de retenir les gaz varie avec le degré de ramollisse-

ment du caoutchouc. Cette substance, chargée à 20 degrés d'acide carbonique, et exposée au froid, perd moins rapidement son gaz à l'air que si elle est maintenue molle. Ainsi, après quarante-huit heures, le caoutchouc dur retient 10,76 pour 100 de son volume d'acide carbonique, tandis que, ramolli, il n'en retient que 7,08 pour 100. L'auteur mentionne cette circonstance parce que l'on remarque des faits analogues avec les métaux, ainsi qu'on le verra plus loin.

Un bloc de caoutchouc de 50 grammes, exposé dans une atmosphère d'oxygène, puis dans le vide pendant vingt-quatre heures, abandonna 6,82 pour 100 de son volume de gaz oxygène; ce gaz est donc environ deux fois plus soluble dans le caoutchouc solide que dans l'eau. L'hydrogène n'est que très-faiblement absorbé par le caoutchouc.

Séparation dialytique de l'oxygène de l'air. — 1° *A l'aide d'un autre gaz.* Un ballon de caoutchouc de 150 millimètres de diamètre, rempli d'hydrogène, et exposé à l'air, ne présente plus après trois heures qu'un diamètre de 128 millimètres. Le gaz qu'il contient est alors composé de 8,98 pour 100 d'oxygène, 12,60 d'azote et 78,42 d'hydrogène. Si l'on fait abstraction de l'hydrogène restant, on voit que l'air qui s'est introduit dans le ballon renferme 41,6 pour 100 d'oxygène, et 58,4 d'azote. Cette proportion d'oxygène n'est jamais dépassée, elle diminue au contraire par rapport à l'azote, ainsi, après vingt-quatre heures, l'air introduit ne renferme plus que 26,48 pour 100 d'oxygène.

Si l'on fait la même expérience avec de l'acide carbonique, on a l'avantage de pouvoir se débarrasser de l'excès de ce gaz. Après quatre heures on trouve que l'air du ballon, privé d'acide carbonique par la potasse, renferme 37,1 d'oxygène, et 62,9 d'azote; mais, en tenant compte de l'acide carbonique restant, l'oxygène ne forme que 21 pour 100 des gaz du ballon. Il est essentiel, pour obtenir une atmosphère riche en oxygène, d'interrompre l'expérience à temps, car l'oxygène introduit ne tarde pas à se diffuser de nouveau en sens inverse.

L'air dissous dans l'eau renferme 30 pour 100 d'oxygène, on peut en conclure que celui qui traverserait une mince paroi d'eau, derrière laquelle se trouverait de l'acide carbonique, serait composé de même; mais ce fait est difficile à vérifier expérimentalement.

2° *A l'aide du vide.* Le diffusiomètre décrit plus haut permet d'opérer une séparation plus complète des gaz de l'air. D'après le calcul, en se servant du rapport des vitesses avec lesquelles l'oxygène et l'azote traversent une membrane de caoutchouc, l'air qui entre dans le tube doit renfermer :

Oxygène,	21 × 2,556	= 53,676	soit	40,46
Azote,	79 × 1	= 79	soit	59,54
				100,00

L'expérience a donné, au bout de vingt-quatre heures, $3^{cc},48$ d'un mélange gazeux renfermant 42,3 pour 100 d'oxygène.

L'appareil qui se prête le mieux à ces expériences, où il s'agit de recueillir les gaz du diffusiomètre, est celui de M. Sprengel (1). Cet appareil, imaginé primitivement pour obtenir le vide, a été légèrement modifié par l'auteur. Il consiste en un long tube de verre disposé verticalement et communiquant, par le moyen d'un tube soudé latéralement, avec un récipient dans lequel on veut raréfier l'air. Ce tube vertical est surmonté d'un entonnoir dont on peut intercepter la communication. A l'aide de cet entonnoir on fait couler du mercure, lequel en tombant dans le tube vertical entraîne l'air qui arrive par le tube latéral et raréfie ainsi l'atmosphère du récipient. Si l'on recourbe la partie inférieure du tube, que l'on fait plonger dans du mercure, on peut recueillir le gaz entraîné par la colonne mercurielle. Avec cet appareil, on peut faire le vide à 1 millimètre.

Les expériences suivantes montrent l'action dialytique du caoutchouc dans ses diverses formes.

1. *Caoutchouc vulcanisé entre double tissu de coton.* — Un sac de caoutchouc vulcanisé, de $0^{mq},3482$ de surface, a été employé comme récipient. Après l'avoir aplati avec la main et y avoir achevé le vide en laissant tomber du mercure, on continua cette dernière opération de manière à recueillir le gaz traversant les parois du ballon (pour empêcher ces parois de s'aplatir complétement par la pression atmosphérique, on dépose de la sciure de bois ou du sable dans le ballon). L'air recueilli ainsi pendant une heure mesurait $15^{cc},65$, soit par mètre carré $44^{cc},95$;

(1) *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. III, p. 9.

cet air renfermait, dans trois expériences successives, 38, 40,3, et 41,2 pour 100 d'oxygène. Ce gaz ayant ainsi traversé le caoutchouc n'a pas passé en vertu de la diffusion propre des gaz, c'est-à-dire en raison inverse des densités, sans quoi l'azote, comme plus léger que l'oxygène, aurait passé en excès par rapport à la composition de l'air, tandis que c'est l'inverse qui a lieu. On doit donc admettre que la substance du caoutchouc a été pour ainsi dire imbibée par le gaz, qui s'est évaporé de l'autre dans l'espace vide.

2. *Tubes de caoutchouc vulcanisé.* — Le mélange gazeux qui a passé dans cette expérience à travers un tube de caoutchouc dans lequel on a fait le vide à l'aide de la pompe de Sprengel a été de 8^{cc},37 par heure et par mètre carré, c'est-à-dire ½ de ce qui a passé dans l'expérience précédente. Ce mélange renfermait 37,8 pour 100 d'oxygène. Le tube avait 2 millimètres d'épaisseur de paroi et 9 millimètres de diamètre intérieur.

3. *Caoutchouc en plaques de 1 millimètre d'épaisseur.* — Le caoutchouc non vulcanisé a été employé sous forme de sac. Il laisse passer par heure et par mètre carré 19^{cc},2 d'air renfermant 41,48 pour 100 d'oxygène. Cette dernière quantité est la même qu'avec l'appareil de Mitchell, décrit page 498 L'épaisseur du caoutchouc n'a donc pas d'influence sur la composition de l'air dialysé; elle ne fait que modifier la rapidité de la dialyse. La quantité d'acide carbonique au contraire qui passe de l'air à travers une paroi épaisse de caoutchouc est plus considérable; car elle atteint 1 pour 100, proportion notable vu la quantité minime qu'en renferme l'air.

4. *Ballons de caoutchouc non vulcanisé à parois minces.* — Pour pouvoir employer ces ballons aux expériencs précédentes, il faut les remplir de sciure de bois. Dans les expériences de l'auteur, l'épaisseur des parois, lorsque le ballon était gonflé de sciure de bois, était encore de $\frac{1}{6}$ de millimètre environ. La quantité d'air qui a traversé ces parois a été de 16^{cc},9 par minute et par mètre carré, c'est-à-dire environ cinquante fois plus considérable que celle qui traverse une paroi de 1 millimètre d'épaisseur. Cet air renfermait 41,32 pour 100 d'oxygène.

5. *Tissu de soie enduit d'un côté d'une couche de caoutchouc faiblement vulcanisé.* — Pour s'assurer qu'un semblable tissu est

exempt de fissures, il faut analyser l'air qui passe à travers : il doit contenir au moins 40 pour 100 d'oxygène. Le tissu qu'a employé l'auteur laissait passer par minute et par mètre carré $2^{cc},77$ d'air, renfermant 42,2 pour 100 d'oxygène.

En résumé, la teneur en oxygène de l'air soumis à une seule dialyse est en moyenne de 41,6 pour 100; on peut considérer cet air comme ayant perdu la moitié de l'azote que renferme l'air atmosphérique. Une seule dialyse conduit donc à résoudre à moitié le problème de la séparation dialytique complète des gaz de l'air. Une seconde dialyse enlèverait probablement la moitié de l'azote restant, une troisième le quart, et ainsi de suite.

La solution pratique du problème consiste, pour arriver à des applications techniques, à pouvoir soustraire à l'air la moitié de l'azote qu'il renferme.

Emploi de la gutta-percha. — L'auteur a fait des expériences analogues avec des plaques de gutta-percha, mais la composition de l'air dialysé était la même que celle de l'air extérieur. Cela tient à ce que cette substance est toujours traversée par de petits canaux qui laissent passer l'air mécaniquement.

II. — Influence des parois métalliques chauffées au rouge.

Les expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont fait voir que les gaz peuvent traverser des parois métalliques. Ce phénomène est, jusqu'à un certain point, analogue au passage des gaz à travers le caoutchouc. Malgré la température élevée à laquelle se font les expériences, l'auteur admet d'une manière générale la liquéfaction des gaz par leur absorption par les métaux. Le fait connu de l'absorption par l'argent chauffé au rouge, de 18 à 20 fois son volume d'oxygène, vient directement à l'appui de cette hypothèse. Néanmoins l'auteur ne rejette pas l'hypothèse de M. H. Sainte-Claire Deville, qui attribue le passage des gaz à la porosité du métal, porosité qui augmente avec la chaleur par suite de la dilatation des espaces intermoléculaires. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que c'est l'hydrogène, le gaz le plus diffusible, qui traverse le plus facilement le platine à une température élevée.

Pour faire les expériences, l'auteur a adapté un tube pneumatique de Sprengel, à l'extrémité d'un tube de platine fermé à un bout.

A froid, ou chauffé même au rouge vif dans l'air, ce tube tenait parfaitement le vide. Mais quand on enfermait le tube de platine dans un tube de porcelaine à travers lequel on faisait circuler un courant d'hydrogène, celui-ci pénétrait dans l'espace vide aussitôt que le tube de porcelaine était porté au rouge. Le tube de platine avait $0^{m},822$ de long, $1^{mm},1$ d'épaisseur et 12 millimètres de diamètre environ; le quart du tube seulement ayant été porté au rouge, il passa en une minute $3^{cc},72$ d'hydrogène, ce qui équivalait à $489^{cc},2$ par minute et par mètre carré de surface; c'est environ quatre fois la quantité d'hydrogène qui traverse une paroi de caoutchouc de $0^{mm},014$ d'épaisseur, à 20 degrés.

L'auteur a répété la même expérience avec d'autres gaz. Tandis que le tube laissait passer en une heure, au rouge vif, 211 centimètres cubes d'hydrogène, il passait à peine, dans le même temps, $0^{cc},2$ des gaz suivants : *Oxygène, azote, chlore, acide chlorhydrique, vapeur d'eau, acide carbonique, oxyde de carbone, gaz des marais, gaz oléfiant, hydrogène sulfuré, ammoniaque.* Reste à savoir si, en employant des parois beaucoup plus minces ou une température bien plus élevée, ces gaz ne passeraient pas en quantité plus notable.

L'auteur a également répété la belle expérience de M. H. Sainte-Claire Deville, consistant à porter au rouge un tube de platine rempli d'hydrogène et à le mettre en communication avec un tube également rempli d'hydrogène et plongeant dans une cuve à mercure; dans ces circonstances, l'hydrogène s'échappe par les parois du tube de platine, et la colonne mercurielle s'élève. Voici la marche qu'a suivie, dans l'expérience de l'auteur, l'ascension du mercure :

	Hauteur du mercure.
En 0 minutes.........	0^{mm}
10 id.	115
20 id.	245
30 id.	400
40 id.	535
50 id.	645
60 id.	710

Le gaz restant, ayant été recueilli, mesurait seulement $3^{cc},56$,

renfermant $3^{cc},22$ d'azote et $0^{cc},34$ d'hydrogène. Comment l'azote qui, comme on l'a vu, est incapable de traverser une paroi de platine, se trouvait-il dans le tube, car l'hydrogène employé était pur? L'auteur suppose que l'hydrogène en se frayant un passage à travers le platine chauffé au rouge produit dans ses molécules un écartement suffisant pour laisser pénétrer l'azote de l'air ambiant.

Propriété du platine d'absorber et de retenir l'hydrogène. — Si le passage d'un gaz à travers une paroi colloïdale est précédé de la condensation de ce gaz et si l'on veut assimiler les parois métalliques aux parois colloïdales, il faut que le platine soit capable d'absorber l'hydrogène au rouge et de le condenser. C'est ce qu'a recherché l'auteur.

Des fragments de platine furent déposés dans un tube de porcelaine vernissée de $0^{m},55$ de long et de 23 millimètres de diamètre intérieur, pouvant être mis en communication avec l'appareil de Sprengel. Le platine, ayant d'abord été chauffé au rouge pendant une heure pour le nettoyer, a été ensuite maintenu au rouge cerise dans un courant d'hydrogène sec et pur, puis abandonné lentement au refroidissement dans le même gaz. Le refroidissement étant complet, l'hydrogène remplissant le tube fut remplacé par de l'azote et l'appareil fut mis en communication avec le tube pneumatique. Le vide fut fait d'abord à froid, puis en élevant progressivement la température du tube. A froid, le platine n'abandonna pas de gaz; mais à une température élevée, il s'en dégagea de l'hydrogène. Voici les résultats numériques obtenus par l'auteur : 1 volume de platine fondu absorbe $0^{vol},207$ d'hydrogène; si l'on augmente la surface d'un même volume de platine, cette quantité n'augmente pas. Le platine forgé absorbe une quantité plus considérable d'hydrogène que le platine fondu, car 1 volume en absorbe 2 à 5,5 volumes. Le platine en éponge n'en absorbe que $1^{vol},48$.

L'hydrogène est en quelque sorte retenu hermétiquement par le platine à la température ordinaire, et s'y conserve inaltéré pendant des mois.

Cette *occlusion* de l'hydrogène par le platine (telle est l'expression employée par l'auteur) ne modifie pas l'aspect du platine; mais lorsqu'on a expulsé le gaz en chauffant le platine dans le vide, le métal devient plus blanc et se recouvre de petites soufflures.

L'auteur a répété les mêmes expériences à des températures relativement basses. Du platine en lames, chauffé à 230 degrés pendant trois heures, a absorbé $1^{vol},45$ d'hydrogène. A 100 degrés, il absorbe $0^{vol},76$ de ce gaz.

Palladium. — De tous les métaux, le palladium est celui qui absorbe l'hydrogène au plus haut degré. Les expériences ont été faites comme celles que nous venons de citer. L'appareil a été d'abord chauffé à 245 degrés au bain d'huile dans un courant d'hydrogène et abandonné ensuite très-lentement au refroidissement. Le vide y ayant été fait, à la température ordinaire, on n'a point constaté un dégagement d'hydrogène, mais celui-ci commença à se dégager dès qu'on a chauffé. La quantité d'hydrogène qui avait été ainsi absorbée par 1 volume de palladium était égale à 526 volumes. La même expérience, répétée à 97 degrés, a donné lieu à une absorption de 643,3 volumes d'hydrogène. Le métal a abandonné ce gaz dans le vide lorsqu'on a chauffé à l'aide d'une lampe à gaz.

Même à la température ordinaire, le palladium absorbe une grande quantité d'hydrogène, qui s'est élevée dans une expérience à 376 volumes, la température étant de 19 degrés; mais il le perd aussi en partie dans le vide à la même température; pourtant ce n'est qu'à 200 degrés environ que la plus grande partie du gaz est mise en liberté. Malgré la faible densité de l'hydrogène, cette absorption peut être accusée par la balance. Ainsi du palladium pesant $5^{gr},9516$, ayant été exposé dans un courant d'hydrogène pendant quatre heures à 100 degrés, pesait $5^{gr},9542$; l'augmentation du poids correspond à 29 centimètres cubes d'hydrogène; l'expérience directe a montré qu'il en renfermait $31^{cc},84$.

De l'éponge de palladium, chauffée à 200 degrés dans un courant d'hydrogène au milieu duquel on l'a laissé refroidir, a absorbé 686 fois son volume de ce gaz La même expérience, répétée avec l'air, n'a accusé aucune absorption d'oxygène ou d'azote.

L'hydrogène condensé dans le palladium est doué de propriétés chimiques énergiques; il réduit les sels ferriques à l'état de sels ferreux, transforme le cyanure rouge en cyanure jaune, et se combine directement au chlore et à l'iode dissous dans l'eau.

L'éponge de palladium possède une autre propriété singulière, d'absorber de l'alcool; de l'alcool faible d'une densité de

0°,893 fut mis en présence d'éponge de palladium pendant 51 heures; les $\frac{3}{4}$ environ de l'alcool ayant été décantés n'avaient plus qu'une densité égale à 0,901, et le reste ayant été soumis à la distillation était notablement plus riche en alcool, car sa densité était égale à 0,885. L'éponge de palladium absorbe de même d'autres liquides, tels que l'eau, l'éther, l'acétone, la glycérine, la benzine, l'huile d'amandes douces, l'huile de ricin.

Un alliage de 5 parties de palladium et de 4 parties d'argent absorbe également l'hydrogène, mais beaucoup moins bien que le palladium. Chauffé au rouge sombre dans un courant de ce gaz, il en absorbe pendant le refroidissement 20,5 fois son volume. Cet alliage prend par la chaleur une structure cristalline qui paraît entraver l'action absorbante.

L'auteur a répété avec un tube de palladium, de 115 millimètres de long, de 12 millimètres de diamètre intérieur et de 1 millimètre d'épaisseur, les expériences faites avec le tube de platine. A une basse température, ce tube était imperméable à l'hydrogène; le passage de ce gaz ne commença qu'a 240 degrés, et alla alors en augmentant avec la température. La quantité d'hydrogène passant en une minute, et rapportée à 1 mètre carré de surface, était de 423 centimètres. Le tube de palladium ayant été entouré d'une atmosphère de gaz de la houille, il passa en une minute, par mètre carré, 57 centimètres de gaz, qui se trouvèrent être de l'hydrogène pur, sans trace de carbone. Ce résultat remarquable pourra peut-être servir de base à une méthode propre à doser l'hydrogène contenu dans un hydrocarbure.

Les vapeurs d'éther possèdent comme l'hydrogène la faculté de traverser une lame de palladium, et cela même à la température ordinaire. Un diffusiomètre terminé à la partie supérieure par une lame mince de palladium, tenant parfaitement le vide, fut rempli d'air. Un courant d'hydrogène ayant été dirigé sur la plaque, ce gaz ne pénétra pas dans le diffusiomètre; mais sitôt qu'on déposa sur la plaque un tampon de coton imprégné d'éther, il y eut une forte dépression dans le tube, le volume du gaz primitivement égal à 40,5 s'étant accru à 90,5.

Comme on l'a vu, l'auteur attribue le passage de l'hydrogène à travers une paroi métallique à une liquéfaction momentanée. Ce phénomène accompagne probablement aussi la diffusion de l'hy-

drogène à travers une plaque de graphite, car le coefficient de diffusion, calculé d'après la densité de l'hydrogène, est égal à 3,8, tandis que le coefficient trouvé expérimentalement était toujours plus fort; savoir : 3,876, 3,993 et 4,067. L'auteur admet qu'il existe différents degrés de porosité : 1° celle qui permet le passage des gaz par transpiration capillaire, et qui existe dans le bois sec et dans différents minéraux; 2° celle du graphite, par exemple, qui laisse passer le gaz par diffusion moléculaire; 3° enfin, celle des métaux forgés qui ne permet le passage des gaz ni par capillarité, ni par diffusion, mais par condensation préalable.

Osmiure d'iridium. — Cette substance n'a aucune affinité absorbante pour l'hydrogène, ce qui tient sans doute à sa structure cristalline.

Cuivre. — M. Dumas a déjà constaté que le cuivre réduit de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène retient une certaine proportion de ce gaz (1). L'auteur a fait des déterminations à ce sujet avec l'appareil de Sprengel : 1 volume de cuivre poreux, réduit de l'oxyde, absorbe $0^{vol},6$ d'hydrogène; le cuivre en fils n'en absorbe que $0^{vol},306$.

Or. L'or introduit dans le moufle d'un fourneau d'essai absorbe une certaine quantité des gaz du charbon, et peut les conserver pendant plusieurs mois ; il ne les abandonne que si l'on chauffe le métal dans le vide. 1 volume d'or fin a absorbé, dans ces conditions, $2^{vol},12$ de gaz (1,38 d'oxyde de carbone, 0,31 d'acide carbonique, 0,33 d'hydrogène, et le reste, 0,09 d'azote).

1 volume d'or peut absorber directement $0^{vol},48$ d'hydrogène. Chauffé dans l'air sec, il absorbe $0^{vol},2$ de gaz formé principalement d'azote. Cette indifférence de l'or pour l'oxygène est remarquable, car elle est en opposition avec la faculté que possède l'argent de condenser ce gaz.

Argent. — De l'argent en fils a été chauffé dans le vide après avoir été chauffé d'abord sous la pression ordinaire; il a abandonné ainsi $0^{vol},289$ de gaz formé principalement d'acide carbonique. Il est probable que l'argent employé contenait de l'oxygène qui, à une température élevée, a brûlé une petite quantité

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 205.

de carbone unie à l'argent. L'argent en fils absorbe par volume $0^{vol},211$ d'hydrogène; il condense de même $0^{vol},745$ d'oxygène sans que son aspect soit modifié. L'argent spongieux, obtenu par réduction de l'oxyde, est beaucoup plus actif; il peut absorber 6 à 8 fois son volume d'oxygène, près d'un volume d'acide carbonique, un demi-volume d'hydrogène.

L'argent paraît se comporter vis-à-vis de l'oxygène comme le platine, le palladium et le fer vis-à-vis de l'hydrogène.

Fer. — MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont démontré la perméabilité du fer pour l'hydrogène.

Le fer forgé renferme, par suite de sa fabrication, une certaine quantité de gaz. 46 grammes de fer ayant été chauffés au rouge, pendant deux heures, dans un tube de porcelaine vide, mis en communication avec l'appareil de Sprengel, ont donné $46^{cc},85$ de gaz (mesuré à 15 degrés), ce qui fait par volume de fer $7^{vol},94$ de gaz, composé pour les $\frac{2}{3}$ d'oxyde de carbone. Ce gaz provient peut-être de l'action de l'oxygène sur le charbon, renfermés tous deux dans le fer. Dans une autre expérience qui avait duré sept heures, le fer a produit 12,55 fois son volume de gaz, par son exposition à la chaleur rouge dans le vide.

Le fer peut absorber 0,46 fois son volume d'hydrogène (l'expérience fut faite avec le fer privé entièrement des gaz qu'il renferme). Il est de même capable d'absorber au rouge sombre $4^{vol},15$ d'oxyde de carbone qu'il conserve en se refroidissant. Cette propriété toute particulière joue certainement un rôle important dans l'aciération du fer : au rouge sombre, l'oxyde de carbone est absorbé par le fer, puis, à une température plus élevée, il se décompose en cédant du carbone au fer. Par des élévations de température et des refroidissements successifs, comme cela a lieu dans la cémentation, le carbone s'accumule dans le fer et le transforme en acier.

Antimoine. — Ce métal n'absorbe pas l'hydrogène : on devait s'y attendre en raison de sa structure cristalline très-prononcée.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XII (4e SÉRIE).

Pages.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. WURTZ.

Pages.

PLANCH…

Pl. I. — Description d'un appareil pour la projection mécanique des mouvements vibratoires.

Pl. II, III. — Détermination expérimentale de la vitesse de propagation d'un ébranlement sonore dans un tuyau cylindrique.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME DOUZIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Mouvements vibr

Fig. 3.



Fig. 9.



D



